Vorträge und Diskussionen der 3. Marburger Diskussionstagung, gehalten zu Bad Nauheim vom 22.-23. April 1958

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN — **JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 165 — Juli 1959 — Heft 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY OCT 7 '59

INHALT

F. H. Müller (Marburg/Lahn), Einleitende Bemerkungen zum Thema der Diskussionstagung „Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials" . . 1

1. *H. A. Stuart*, Kristallisationsbedingungen und morphologische Strukturen bei Hochpolymeren (mit 12 Abb. in 14 Einzeldarst.) *(Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Chemie Mainz)* 3

Diskussion 15

Leitung: *E. Jenckel*-Aachen

A. Keller, Elektronenmikroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung (mit 22 Abb.) *(Aus dem H. H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, England)* 15

H. G. Kilian und *E. Jenckel*, Schmelzen und Kristallisieren des 4,6-Polyurethans nach röntgenographischen Messungen (mit 10 Abb.) *(Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde, Technische Hochschule Aachen)* 25

H. Hendus, Zur Deformation von Polyäthylen (mit 3 Abb. in 17 Einzeldarst.) *(Aus dem Meß- und Prüflaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik A. G., Ludwigshafen a. Rh.)* 32

A. Keller, Bemerkungen zur Kleinwinkelstreuung beim Strecken von Polyäthylen (mit 1 Abb.) *(Aus dem H. H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, England)* 34

H. Arnold, Zur Kristallisation von Terylen (mit 2 Abb.) *(Aus dem Kristallographischen Institut der Universität Marburg/Lahn)* 35

G. Schuur (Rijswijk, Holland), Bemerkungen zur Kristallisation 37

Weitere Diskussionsbemerkungen, zusammengefaßt von *F. H. Müller* (Marburg/Lahn) 38

2. *M. Dole*, Thermodynamic Properties of High Polymers as a Function of their Pretreatment as Determined by Specific Heat Measurements (with 4 figures and 4 tables) *(From the Chemical Laboratory of Northwestern University, Evanston, Illinois, USA)* 40

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 149 Abbildungen in 186 Einzeldarstellungen und 4 Tabellen — Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Diskussion 51

Leitung: *A. Münster*-Frankfurt a. M. und *F. H. Müller*-Marburg/Lahn

M. Dole-Evanston, Ill., *A. Münster*-Frankfurt a. M., *F. Schwarzl*-Delft, *F. H. Müller*-Marburg/Lahn, *E. Jenckel*-Aachen, *H. A. Stuart*-Mainz, *E. Deeg*-Würzburg (mit 2 Abb.), *G. W. Becker*-Braunschweig, *K. H. Illers*-Aachen, *K. Wolf*-Ludwigshafen, *H. Arnold*-Würzburg (mit 1 Abb.), *M. Coenen*-Würzburg, *H. Martin*-Marburg, *H. Rohleder*-Mainz, *A. Lösche*-Leipzig.

3. *H. Thurn*, Beeinflussung des dielektrischen und mechanischen Relaxationsverhaltens von Hochpolymeren durch mechanische und thermische Vorgeschichte (mit 19 Abb. in 22 Einzeldarst.) *(Aus der Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik A. G., Ludwigshafen)* 57

Diskussion 72

Leitung: *K. Wolf*-Ludwigshafen

H. Thurn-Ludwigshafen, *K. Wolf*-Ludwigshafen, *F. H. Müller*-Marburg, *J. Koppelmann*-Braunschweig, *G. Rehage*-Aachen, *E. Deeg*-Würzburg, *G. W. Becker*-Braunschweig, *H. Oberst*-Frankfurt a. M., *J. Heyboer*-Delft, *H. Hendus*-Ludwigshafen, *H. A. Stuart*-Mainz, *A. H. Willbourn*-Welwyn Garden City (with 1 fig.), *E. W. Fischer*-Mainz.

K. H. Illers und *E. Jenckel*, Der Einfluß der thermischen und mechanischen Vorgeschichte auf innere Dämpfung von vernetztem Polystyrol (mit 2 Abb.) *(Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde, Technische Hochschule Aachen)* 73

F. Krum (Hannover), Einige neuere dielektrische Messungen an Polycarbonat, Hostaflon und Teflon und ein Zeiteffekt (mit 8 Abb.) 77

H. G. Kilian, Röntgenuntersuchungen an Teflon (mit 4 Abb. in 8 Einzeldarst.) *(Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde, Technische Hochschule Aachen)* 82

K. H. Illers und *E. Jenckel*, Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors von Polytrifluormonochloräthylen (Hostaflon) und Polytetrafluoräthylen (Teflon) (mit 3 Abb.) *(Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde, Technische Hochschule Aachen)* 84

4. *F. Schwarzl*, Zur molekularen Theorie der linearen und nichtlinearen Relaxationserscheinungen (mit 6 Abb.) *(Aus dem Centraal-Laboratorium T. N. O., Delft, Holland)* 88

Diskussion 94

Leitung: *W. Meskat*-Leverkusen

F. Schwarzl-Delft, *W. Meskat*, Leverkusen, *F. H. Müller*-Marburg, *J. Koppelmann*-Braunschweig, *R. Haase*-Aachen.

5. *F. H. Müller*, Analyse von Zustandsänderungen aus kalorischen und mechanischen Untersuchungen des Deformationsvorganges (mit 10 Abb. in 12 Einzeldarst.) *(Aus dem Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn)* 96

Diskussion 107

Leitung: *R. Haase*-Aachen

R. Haase-Aachen, *F. H. Müller*-Marburg, *F. Schwarzl*-Delft, *W. Dick*-Marburg, *A. Engelter*-Marburg, *M. Dole*-Evanston, Ill., *G. Rehage*-Aachen (mit 1 Abb.), *A. Keller*-Bristol (mit 2 Abb.).

6. *A. Lösche*, Schlüsse auf Zustandsänderungen von Hochpolymeren aus Kerninduktionsuntersuchungen (mit 26 Abb. in 36 Einzeldarst.) *(Aus dem Physikalischen Universitätsinstitut Leipzig)* 116

Diskussion 136

Leitung: *F. H. Müller*-Marburg

F. H. Müller-Marburg, *G. Rehage*-Aachen, *M. Coenen*-Würzburg, *E. Deeg*-Würzburg, *H. Thurn*-Ludwigshafen (mit 3 Abb.), *K. Wolf*-Ludwigshafen, *R. Haase*-Aachen.

R. Kosfeld und *E. Jenckel*, Kernmagnetische Resonanzmessungen an weichgemachtem Polystyrol (mit 7 Abb.) *(Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde, Technische Hochschule Aachen)* 136

66 19711
QD549
K92
v.165-166

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 165 | Juli 1959 | Heft 1

Einleitende Bemerkungen zum Thema der Diskussionstagung „Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials“[1])

Von F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Eine chemisch einheitliche Substanz besitzt eine Reihe Eigenschaften, durch die sie physikalisch charakterisiert werden kann. Der Schmelzpunkt und der Siedepunkt, die Dichte, der Brechungsindex, auch der Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur, die Viskosität sind Größen, die die Stoffe kennzeichnen. Abweichungen von den Tabellenwerten würden bedeuten, daß die Substanz nicht in reinem Zustand vorliegt.

Bei hochpolymeren Stoffen ist diese eindeutige Zuordnung nicht mehr gegeben. Man erklärt dies dadurch, daß bei diesen Stoffen die mittlere Molekülgröße und die Molekülgrößenverteilung in weitem Ausmaß variieren können, auch dann, wenn es sich im übrigen um eine chemisch definiert aufgebaute Substanz, z. B. um polymerisiertes Styrol handelt.

Tatsächlich aber können bei Hochpolymeren wirkliche Veränderungen der Eigenschaften auch dadurch erzeugt werden, daß man ein gegebenes Material einer bestimmten Behandlung unterwirft. *Ohne* daß also ein *Unterschied im chemischen Aufbau* zwischen *unbehandelter* und *behandelter Probe* erzeugt worden ist, sind *physikalische Werte* verändert.

Ein schon lange bekanntes Beispiel ist die Verminderung der Sprödigkeit und die erhöhte Flexibilität durch Verstreckungsvorgänge, etwa beim Polystyrol oder beim Polyamid. Auch das heute immer wichtiger werdende Polyäthylen hängt in seinem Verhalten von der Vorgeschichte ab.

In gewissem Maße ähnliche Erscheinungen sind auch in anderen, älteren Gebieten der Werkstoffkunde schon seit langer Zeit geläufig. Metalle, insbesondere Metallegierungen, anorganische Gläser und Keramik zeigen bestimmte Eigenschaften erst nach einer Vorbehandlung. Es war also zu erwarten, daß die Auswirkung der Vorgeschichte besonders stark bei den Hochpolymeren auftritt.

Über den Zusammenhang von Eigenschaften und Konstitution, d. h. Bau der Grundmoleküle und Art ihrer Verknüpfung zu Ketten und Netzen, weiß man heute im wesentlichen Bescheid. Eine systematische Untersuchung des physikalischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Vorbehandlung ist dagegen noch in den Anfängen. Aus diesem Grund lag es nahe, gerade das Thema „*Eigenschaften und Vorgeschichte*“ *in den Mittelpunkt einer Diskussion* zu stellen. Man kann einwenden, daß eine solche Diskussion erst dann stattfinden sollte, wenn ein ausreichendes Erfahrungsmaterial vorliegt. Mir scheint es ebenso angängig, daß man schon frühzeitig Probleme gemeinsam durchspricht, die offensichtlich mit dem Thema zusammenhängen, und deren Klärung bisher deshalb noch nicht erfolgen konnte, weil u. U. dem Punkt der Eigenschaftsänderung durch verschiedene Vorbehandlung nicht die entsprechende Beachtung zuteil wurde.

Unsere Kenntnisse der Eigenschaften der verschiedenen Polymeren werden z. Z. durch zahlreiche Untersuchungen stark erweitert. So existiert beispielsweise ein sehr großes Material an dynamischen Messungen über das mechanische Verhalten und auch an Messungen des dielektrischen Verlustwinkelspektrums. Es liegt nahe, daß man die jeweils festgestellten Kurven als charakteristisch für die betreffende chemische Konstitution ansieht. Unterschiede verschiedener Autoren wären dann, sofern sie außerhalb der Meßgenauigkeit fallen, entweder auf nicht erkannte Differenzen im Reinheitsgrad oder in der Konstitution oder auf Unterschiede durch die apparative Methode zu schieben.

Nun haben aber Versuche gezeigt, daß dasselbe Material nach verschiedener Vorbehandlung merklich verschiedene Meßkurven ergeben kann. Unterschiede sind zwar damit auf Grund der erstgenannten beiden Punkte nicht ausgeschlossen, der letztere aber muß ebenfalls beachtet werden.

[1]) 3. Marburger Diskussionstagung, gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958

Es genügt also nicht, die chemische Charakterisierung oder Herkunft der Substanz anzugeben, sondern man sollte *in Zukunft stets auch die Vorbehandlung* der Probe mitteilen.

Noch wesentlicher in der Bedeutung wird ein anderer Punkt sein. Unser tabelliertes Material hinsichtlich etwa der spezifischen Wärme und anderer thermodynamischer Daten ist für Hochpolymere noch relativ unvollständig, vor allem für die reinen Substanzen. Man ist dabei, diese Kenntnisse zu vervollständigen. Um ein möglichst umfangreiches Untersuchungsmaterial kurzfristig zu beschaffen, wird man Normverfahren ausarbeiten. Die untersuchte Substanz wird dabei in bestimmter Form vorliegen, die durch eine technisch möglichst einfache, aber notwendige *Verarbeitungsvorgeschichte* gegeben ist. Wieder haben Versuche nun schon deutlich gezeigt, daß eine solche Vorgeschichte im allgemeinen so maßgebend die Meßkurven verändert, daß ihre Tabellierung in ihrem Wert gemindert wäre, wenn die Vorbehandlung nicht angegeben ist. Nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln lassen sich Kurven gewinnen, die bei mehrmaliger Messung an der gleichen Probe übereinstimmen.

Es erhebt sich noch die Frage, was man unter *Vorgeschichte* verstehen will. Insbesondere die *Abgrenzung gegen* den Begriff *Alterung* wäre zu überlegen. Bei Naturkautschuk sind Alterungserscheinungen schon immer geläufig, und man weiß, daß es meist langsam ablaufende chemische Veränderungen sind, die sich durch Zusatz entsprechender Schutzmittel oder durch Vermeidung insbesondere von Bestrahlen mit Ultraviolett verzögern lassen. Diese chemischen Effekte, zu denen auch die Tendenz der Abspaltung von Salzsäure oder Chlor aus Polyvinylchlorid gehört, sollen hier nicht zur Debatte stehen. Anders ist es mit den sogenannten Ermüdungserscheinungen, Veränderungen von Eigenschaften, die im Laufe der Zeit bei Dauerbeanspruchungen auftreten und die nachgewiesenermaßen kaum in chemischen Änderungen, sondern in Änderungen der Gefügestruktur ihren Ursprung haben. Solche Effekte sind bei Metallen und bei Keramiken bekannt, aber auch für Hochpolymere zu erwarten.

Gewöhnliche Materie befindet sich normalerweise im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts. Hochpolymere liegen praktisch nicht in einem solchen vor. Es besteht zwar die Tendenz, ein Gleichgewicht anzustreben, doch verhindert das Einfrieren der thermischen Bewegung das Erreichen des Gleichgewichts. Was bestenfalls erreicht werden kann, ist ein relativer Gleichgewichtszustand, besser noch Quasi-Gleichgewicht genannt. Dieser Zustand hat die Eigenschaft, daß Messungen, z. B. des Ganges der spezifischen Wärme, bei Aufheizung und Abkühlung auch über große Temperaturbereiche reproduzierbar und reversibel sind.

Solche Quasi-Gleichgewichte können durch sehr langsames Abkühlen nach ausreichender Temperung bei relativ hohen Temperaturen erzielt werden. Bei raschem Verstrecken oder nach irgendeiner Verformung, auch bei Warmverformung mit anschließender Abkühlung, selbst beim Eintrocknen eines Films aus einer Lösung, entstehen Zustände mit eingefrorener Struktur, Zustände, die von dem Quasi-Gleichgewicht abweichen. Es ist wahrscheinlich die beste Definition, mit *Vorgeschichte alles* dasjenige zu bezeichnen, *was* als Ursache für die *Abweichung vom „Gleichgewicht"* Anlaß gibt. Eine Temperbehandlung der oben genannten Art, die zum Quasi-Gleichgewicht selbst führt, würde dann die Vorgeschichte des Quasi-Gleichgewichtes sein.

Damit wäre auch der Anschluß an die übliche Begriffsbildung gegeben. Ein ohne Spannung getempertes Metall z. B., etwa ein geglühter Kupferdraht, ist weich und duktil und bleibt in diesem Zustand auch bei erneutem Glühen. Dieser Draht, kalt gezogen oder über eine Ziehdüse gestreckt wird merklich härter. Glüht man ihn nun, so bildet sich der weiche Zustand zurück. Auch Stahl wird erst durch Abschrecken federhart, oft sogar extrem spröd. Der richtige Wert wird durch nachträgliches Anlassen eingestellt.

Geschmiedetes Eisen hat andere Eigenschaften als das Ausgangsprodukt, obwohl es gleiche Bruttozusammensetzung besitzen kann. Die besondere Prozedur für die Damaszenerklingen als sehr altes Beispiel zeigt, wie eine bestimmte Vorgeschichte zu ganz besonderen Eigenschaften führen kann. Immerhin ist beim Stahl die Möglichkeit des Mitspielens von chemischen Umlagerungen nicht völlig abzutrennen von Gefügeveränderungen.

Ähnliche Analogien finden sich bei anorganischen Gläsern und bei Keramiken.

Wie bei diesen lange bekannten Werkstoffen sind Auswirkungen der Verarbeitung bei den Hochpolymeren – und sogar in besonderem Maße – zu erwarten. Geläufig ist, daß Folien eine Maschinenrichtung zeigen, die kaum zu vermeiden ist, und zwar auch dann, wenn anschließend kein absichtlicher Verstreckungsprozeß vorgenommen wurde. Ebenso bekannt ist der Unterschied, z. B. bei Proben für Festigkeitsversuche, wenn diese aus einem massiven Stück spanabhebend oder durch Spritzguß oder Polymerisation gewonnen worden sind.

In neuerer Zeit gibt es in der Literatur einige Hinweise dafür, daß von der Herstellung des kompakten Materials noch Unterschiede herrühren. So zeigen die Oberflächen von Gummimembranen, die aus Kautschuklatex koaguliert wurden, offensichtlich kugelschalige Strukturen.

Gewalzte Filme aus Pulver, wie es bei der Emulsionspolymerisation anfällt, können beim Auflösen zunächst in die ursprüngliche körnige Struktur zerbröckeln. Die Körner quellen sagoartig auf, und erst langsam erfolgt ein Übergang zu einer homogenen Lösung. Wird ein solcher Walzfilm jedoch bei höherer Temperatur anschließend kalandriert und eventuell verstreckt, dann ist der körnige Zerfall während des Lösungsvorganges nicht mehr merkbar.

Es ist klar, daß alle solche Überstrukturen, herrührend von einer bestimmten Vorgeschichte, passend gewählte Eigenschaften erheblich beeinflussen. Besonders stark tritt die Auswirkung einer längeren Lagerung bei gleichzeitiger Quellung und Entquellung mit und ohne äußere Spannung, Temperung und Abschreckung bei solchen Hochpolymeren in Erscheinung, die partiell kristallisieren.

Aus diesem Grund liegt es auch nahe, eine Diskussion der neuesten Erkenntnisse über die Kristallisation und die morphologischen Strukturen bei Hochpolymeren voranzustellen.

Im engsten Zusammenhang mit diesen morphologischen Betrachtungen steht die Diskussion der thermodynamischen Eigenschaften und ebenso die Diskussion des Relaxationsverhaltens. Es zeigt sich, daß sich die thermodynamischen Eigenschaften sehr stark ändern können, das Relaxationsverhalten zwar weniger stark, aber weit über die Fehlergrenzen hinaus, beeinflußt wird.

Die Theorie des nichtlinearen Verhaltens wurde hinzugenommen, weil nichtlineare Deformationsvorgänge eine besondere Art und eine sehr häufig vorkommende Prozedur der Vorgeschichte darstellen.

Bekannt ist die Veränderung des Ultrarotspektrums beim Verstrecken. Eine noch im Ausbau und in der Auswertung befindliche aussichtsreiche Methode zur Gewinnung von Einblicken in die Wechselwirkung von Molekülketten und in Änderungen dieser Wechselwirkung bei Vorbehandlung und bei Kristallisation stellt die Kerninduktion dar. Daher wurde auch diese in die Diskussion einbezogen.

Diese 3. Diskussionstagung wurde statt in Marburg/Lahn in Bad Nauheim durchgeführt, weil die Referate selbst einem größeren Kreis, anläßlich der gemeinsam vorausgehenden Tagung des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren" im Verband deutscher physikalischer Gesellschaften und der Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk" in der Gesellschaft deutscher Chemiker zugänglich sein sollten.

1.

Aus dem Univ.-Institut für physikalische Chemie Mainz

Kristallisationsbedingungen und morphologische Strukturen bei Hochpolymeren

Von H. A. Stuart

Mit 12 Abbildungen in 14 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 19. Februar 1958)

Einleitung

Es hat sich in den letzten Jahren immer deutlicher gezeigt, daß das alte Bild von *Gerngroß*, *Herrmann* und *Abitz*[1]) über das kristallin-amorphe Gefüge in Stoffen aus Kettenmolekülen unzulänglich und in vielen Fällen einfach falsch ist. Heute stehen wir vor der Frage, ob es überhaupt noch sinnvoll ist, mit diesem Modell, das die beobachteten morphologischen Strukturen nicht zu erklären vermag und das es uns ferner so schwer macht, die Vorstellung „kristallin-amorph" zu revidieren, weiter zu arbeiten.

Ehe ich auf die Beobachtungen eingehe, die uns zu einem Umdenken zwingen, seien einige Bemerkungen über die Ordnung in einer Schmelze oder Lösung sowie über das bisherige Modell vom kristallin-amorphen Gefüge vorausgeschickt. Die Beobachtung, daß die hohe Dehnbarkeit des Kautschuks in erster Näherung ein Entropieeffekt ist, führt zur Vorstellung, daß amorpher Kautschuk ein statistisch verknäueltes System

[1]) *O. Gerngroß, K. Herrmann* u. *W. Abitz*, Z. physik. Chem. B, **10**, 371 (1930).

von Kettenmolekülen darstellt. Bei einer Schmelze aus einem Polyamid ist thermodynamisch nicht einzusehen, wieso H-Brükken zwischen Stücken ein und desselben Moleküls gegenüber solchen mit anderen Molekülen bevorzugt sein sollen, d. h. weshalb sie im festen und geschmolzenen Zustande nicht ebenfalls verknäuelt sein sollen. Die ganzen Theorien der inneren Reibung, der Strömungsdoppelbrechung, der Lichtzerstreuung in verdünnten Lösungen sowie der Schmelzviskosität beruhen auf der Vorstellung der Molekülknäuelung bzw. des *Kuhn*schen Segmentmodells. Es lag ferner bisher kein Grund dafür vor, in der Schmelze genügend oberhalb des makroskopischen Schmelzpunktes noch Bereiche mit einer höheren als der bekannten Nahordnung anzunehmen. Diese Annahme schließt natürlich nicht aus, daß im Rahmen der statistischen Schwankungen der Wärmebewegung stets kleinste kristalline Bezirke entstehen und, da sie thermodynamisch instabil sind, wieder verschwinden (Embryonen). Bei einem Polyamid im festen Zustand sind in sich gefaltete Molekülformen gegenüber ungefalteten bei gleicher Zahl der abgesättigten Wasserstoffbrücken energetisch nicht bevorzugt, aus Entropiegründen sogar unwahrscheinlicher[2]).

Wir werden nun im folgenden Beobachtungen kennenlernen, die uns zeigen, daß in Stoffen aus Kettenmolekülen gefaltete Formen im kristallinen Zustand zum mindesten sehr häufig sind, und die es uns nahelegen, schon in der Schmelze Reste einer Faltungsstruktur anzunehmen.

Struktur und Abmessungen der bei der Kristallisation entstehenden morphologischen Formen hängen entscheidend von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte sowie von der Kristallisationstemperatur ab. Bei Lösungen kommt noch die Ausgangskonzentration und die Art des Lösungsmittels hinzu. Alle genannten Faktoren bestimmen den Vorordnungszustand des kristallisierenden Stoffes und damit entscheidend auch die Keimbildungsgeschwindigkeit. Daneben spielen die vor allem von der Kristallisationstemperatur abhängige Wachstumsgeschwindigkeit und deren Richtungsabhängigkeit eine erhebliche, aber noch wenig erforschte Rolle.

Ist, wie im alten Modell stillschweigend angenommen wird, die Keimbildungsgeschwindigkeit so groß, daß schon zu Beginn der Kristallisation jedes Kettenmolekül mehrere wachstumsfähige, also stabile Keime durchläuft, so können die kristallinen Bereiche infolge der unregelmäßigen Verknäuelung nur beschränkt aufeinander zuwachsen. Es bleiben viele Kettenstücke übrig, die aus kinetischen Gründen nicht mehr in kristalline Bereiche eingebaut werden können. Im Sinne dieses Modells ist das Auftreten eines kristallinamorphen Gefüges ein Charakteristikum für Stoffe aus Kettenmolekülen. Jede Abweichung der makroskopischen Dichte von der Röntgendichte deutet man dann als durch den „amorphen" Anteil der Substanz verursacht. Die Diskussion geht weiterhin darum, ob und wie weit die Einteilung kristallinamorph zu schematisch ist und wie weit man dabei das Auftreten von Zwischenstufen der Ordnung bzw. den parakristallinen Zustand vernachlässigt.

Ist die Keimbildungsgeschwindigkeit so klein, daß die Keime sich ohne gegenseitige Störung zu Ordnungsbereichen von übermolekularen Abmessungen auswachsen können, so entstehen morphologische Gebilde, deren Abmessungen zwischen einigen 100ÅE und einigen mm liegen können. Ihre innere Ordnung wird um so vollkommener, je mehr der Wachstumsprozeß in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes verläuft und je weniger die Kristallisation durch Unregelmäßigkeiten im Bau der Kette und ihrer Substituenten, sowie durch sperrige, auch regelmäßig angeordnete Substituenten (isotaktisches Polystyrol) oder auch durch Verunreinigungen, Inhomogenitäten im Temperaturfelde, örtliche Spannungen bzw. Orientierungen usw. gestört wird.

Wir werden im folgenden sehen, daß es bei jeder Art von Kristallisation, sogar bei der Kristallisation aus dem Glaszustande mit ihrer hohen Keimzahl, Beobachtungen gibt, die mit dem alten Modell von *Herrmann* und *Gerngroß* unvereinbar sind.

Eine wichtige Beobachtung von *Schuur*[3]) an Guttapercha, die wir bestätigen konnten, sei vorweg genannt. Guttapercha kristallisiert in zwei Modifikationen, einer α- und β-Form, die bei 64–66° bzw. 55–57° schmelzen. Erwärmt man nun eine sphärolithhaltige Probe, so stellt man fest, daß ein Teil der

[2]) In geeigneten Lösungsmitteln können bei Kettenmolekülen mit starken Dipolen oder H-Brückenpartnern, z. B. bei Proteinen, durch innermolekulare H-Brücken stabilisierte, in sich gefaltete Formen energetisch bevorzugt sein.

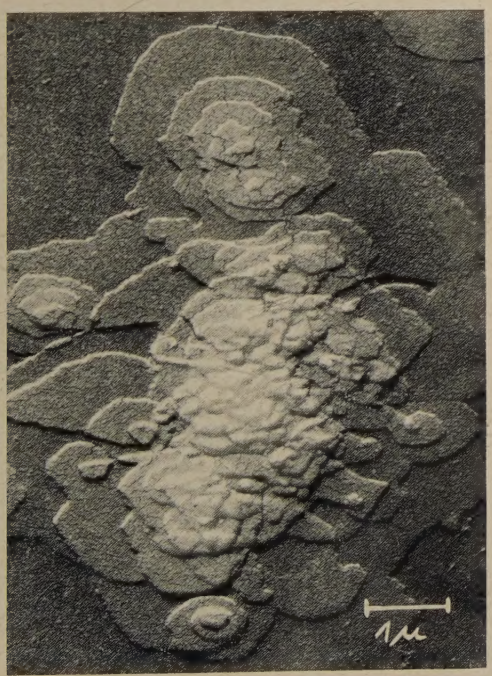
[3]) *G. Schuur*, "Some Aspects of the Crystallisation of High Polymers", Rubber Stichting, Delft, Communication Nr. 276 (1955) by the Rubber Stichting; ferner Kolloid-Z. 143, 32 (1955).

Sphärolithe als *Ganzes* bei 57° und der andere bei 66° aufschmilzt. Jeder Sphärolith besteht also offensichtlich aus Gitterbereichen entweder der α- oder der β-Form. Dies bedeutet, daß der ursprüngliche Kristallkeim die Gitterform über den ganzen Sphärolithbereich hinweg bestimmt. Wir müssen also den ganzen Sphärolithen als einen zusammenhängenden Kristallbereich auffassen[4]), eine Vorstellung, die sich mit dem alten Modell, wonach jeder kristalline Bereich ringsum von „amorphen" Gebieten umgeben ist, nicht vereinbaren läßt. Dieses kristalline Kontinuum, wie es *Schuur* nicht ganz glücklich bezeichnet hat, kann natürlich durchaus noch ungeordnete Bereiche enthalten. Von einem Einkristall im üblichen Sinne kann man natürlich nicht sprechen. So kommt man zur Vorstellung, daß aus einem Sphärolithkeim über einen sekundären Keimbildungsmechanismus weitere Kristallite entstehen, sich gleichzeitig zueinander einordnen, d. h. schrittweise den ganzen Sphärolith aufbauen.

Ebenso wichtig ist auch die Erfahrung der letzten Zeit, daß bei sehr regelmäßig und fehlerfrei gebauten Kettenmolekülen der amorphe Anteil ganz gering wird. Bei solchen Substanzen – ich nenne das unverzweigte Niederdruckpolyäthylen oder das Teflon oder die isotaktischen Verbindungen – erhält man Röntgendiagramme, die nach Zahl und Schärfe der Reflexe an die Diagramme niedermolekularer Stoffe erinnern. Man kommt so zur Erkenntnis, daß die kristalline Ordnung um so vollkommener wird, je weniger die Kristallisation durch Unregelmäßigkeiten im Bau der Ketten und ihrer Substituenten oder durch Verunreinigungen, Inhomogenitäten im Temperaturfelde oder durch örtliche Spannungen bzw. Vororientierungen gestört wird, und natürlich, je mehr sie in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes verläuft. Mit dem alten Modell sind diese Beobachtungen unvereinbar.

Bei Stoffen mit sehr regelmäßig und fehlerfrei gebauten Kettenmolekülen wird nun auch der endliche Schmelzbereich sehr eng. Dieser ist also offenbar in erster Linie durch Unvollkommenheiten im Bau der Kette (Verzweigungen, Unregelmäßigkeiten der Substituenten), die zu Störstellen führen, verursacht. Die im alten Bild bei fortschreitender Kristallisation durch die Molekülverknäuelung verursachten inneren Spannungen und der daraus resultierende Entropie-Effekt, mit dem man bisher den endlichen Schmelzbereich zu erklären pflegte, lassen sich offenbar weitgehend ausschalten, wenn die Ketten sehr regelmäßig gebaut sind und die Kristallisation unter günstigen Bedingungen verläuft.

[4]) Dieser Kristall kann natürlich ungeordnete Bereiche enthalten.



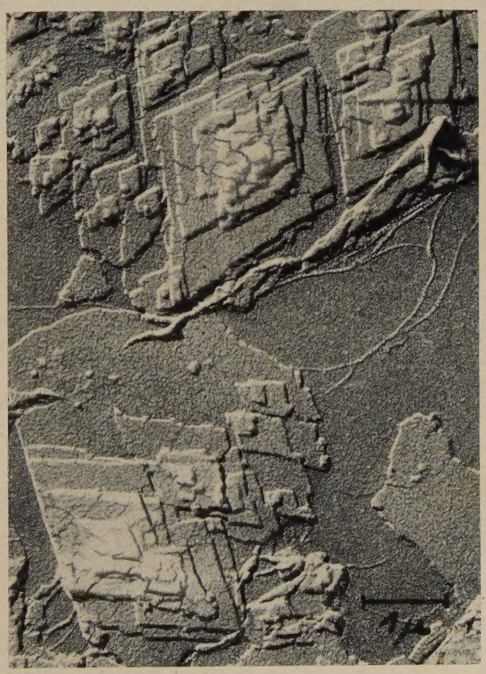


Abb. 1a und 1b. Durchstrahlte Niederdruck-Polyäthylen-Lamellen (Marlex 50) mit Wachstumsspiralen, aus verd. Xylol-Lösung kristallisiert. Unter 25° mit Au/Pd beschattet

2. Einkristalle von Makromolekülen

Unabhängig voneinander und ziemlich gleichzeitig haben *Till*[5]) in den USA, *Keller*[6]) in Bristol und *Fischer*[7]) in Mainz bei der Kristallisation von Niederdruckpolyäthylen aus verdünnten heißen Xylollösungen lamellenartige Einkristalle gefunden. Dabei können auch Schraubenversetzungen auftreten, die zur Ausbildung geordneter Stufensysteme führen, s. Abb. 1a u. b, wie man sie schon seit längerem bei niedermolekularen normalen Paraffinen[8]) kennt.

Die Stufenhöhe in einem System ist bei gleichen Kristallisationsbedingungen von überraschender Gleichmäßigkeit. Bei *Marlex* 50 wurden bei der Kristallinisation aus verdünnter Xylollösung 120 ± 20 Å gefunden. Nur in ganz seltenen Fällen ergeben sich Abweichungen von dieser Größe. Über eine Lamelle hinweg ist die Stufenhöhe konstant. Bei der Kristallisation von *Ziegler*-Polyäthylen aus der Schmelze wurden mit guter Konstanz 70 ± 15 Å gefunden.

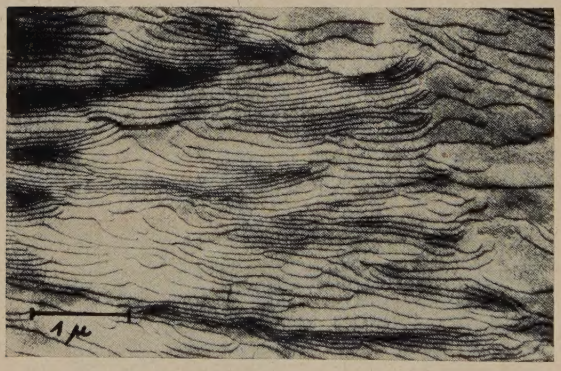


Abb. 2. Stufensysteme auf der Oberfläche eines Niederdruck-Polyäthylen-Filmes, aus der Schmelze kristallisiert. Au/Pd-Kohle-Abdruck

Die Orientierung der Kettenachsen in den Lamellen wurden von *Keller* und *Fischer* durch Elektronenbeugungsversuche festgestellt. Es stellte sich heraus, daß die Kettenachsen senkrecht zur Lamellenebene stehen. Aus der Molekulargewichtsverteilung des Marlex kann man dann nach *Keller* schließen, daß etwa 75 Gew.-% der Makromoleküle so lang sind, daß sie bei einer Stufenhöhe von 120 Å 70–100mal gefaltet sein müssen.

Die bei der Kristallisation auftretenden Wachstumsspiralen haben ihre Ursache wahrscheinlich in Schraubenversetzungen, durch die sich nach der neueren Theorie des Kristallwachstums eine wiederholte Flächenkeimbildung erübrigt. Auch die Wachstumsformen, die durch Überlagerung zweier oder mehrerer Schraubenversetzungen entstehen müssen, wurden elektronenmikroskopisch gefunden. Eine Beschränkung dieses Wachstumsmechanismus auf kurzkettige Polymere (bis zu $M = 18000$), wie von *Till* angenom-

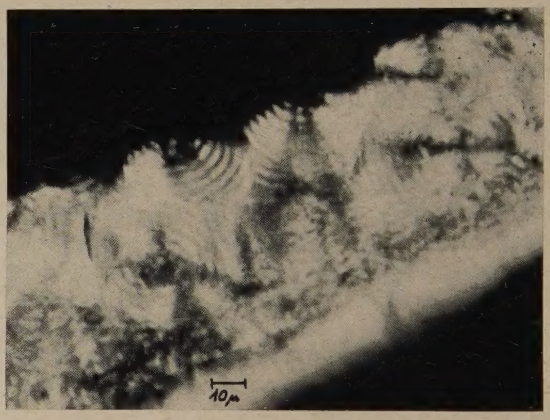


Abb. 3a. Querschnitt eines Polyäthylenfilmes aus der Schmelze kristallisiert. Zwischen gekreuzten Nicols erkennt man die an der Oberfläche auslaufenden Ringsysteme

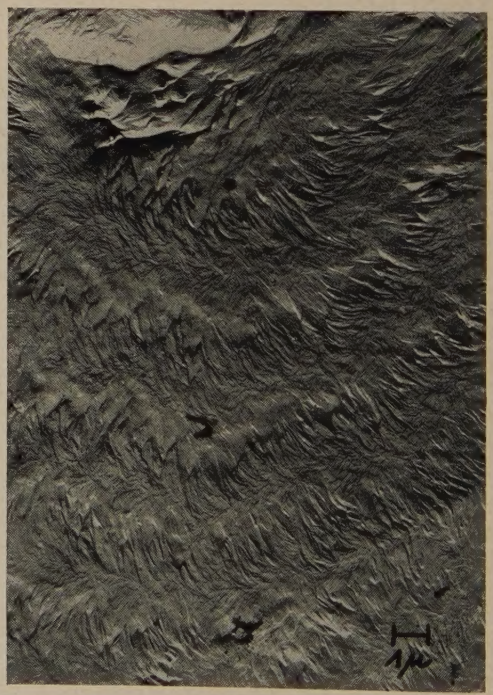


Abb. 3b. Elektronenmikroskopischer Abdruck der Oberfläche des Polyäthylenfilmes in Abb. 3a. Der Abstand zwischen den Ringen stimmt mit dem der Abb. 3a überein

[5]) *P. H. Till*, J. Polymer Sci. **24**, 301 (1957).
[6]) *A. Keller*, Phil. Mag. **2**, 1171 (1957).
[7]) *E. W. Fischer*, Z. Naturforschg. **12a**, 753 (1957).
[8]) *I. M. Dawson* u. *V. Vand*, Proc. Roy. Soc., Lond. A **206**, 355 (1951).

men wurde, konnte von *Keller* und *Fischer* nicht festgestellt werden. Wachstumsspiralen wurden bei *Ziegler*-Polyäthylenen bis zu Molekulargewichten über 1 000 000 gefunden.

Auch bei höher verzweigten Polyäthylenen erhält man bei geeigneter Führung der Kristallisation Lamellen, wenn auch als Folge der Störungen durch die Verzweigungen nicht in so vollkommener Form.

Abb. 4. Ausschnittvergrößerung von Abb. 3

Erhöht man die Filmdicke und fertigt von der Oberfläche der nun undurchstrahlbaren Lösungsfilme einen elektronenmikroskopischen Abdruck an, so stellt man ebenfalls Stufensysteme mit etwa der gleichen Höhe wie bei sehr verdünnten Lösungen fest. Untersucht man, wie *Fischer* das getan hat, auch Schmelzfilme von *Ziegler*-Polyäthylen oder Marlex, so erkennt man ein Stufensystem, s. Abb. 2, das ebenfalls für eine Lamellenstruktur spricht. Das wird durch folgende Beobachtung an Schmelzfilmen mit Sphärolithstruktur erhärtet.

Im Lichtmikroskop treten bei den Sphärolithen mancher Hochpolymerer wie Polyäthylen und Terylen auch schon bei unpolarisiertem Licht erkennbare Ringsysteme auf. Der Abstand der Ringe ist von den Kristallisationsbedingungen abhängig. Die Ringe wurden bisher durch Verunreinigungen oder durch eine wendelförmige Anordnung der Fibrillen erklärt. Bei den Untersuchungen von *Fischer* an Polyäthylen-Schmelzfilmen zeigte sich jedoch, daß die Ringstrukturen durch verschiedene Anordnung der Lamellen verursacht werden (vgl. Abb.3a, 3b u. 4). Die Lamellen liegen mit ihrer Ebene stets parallel zum Sph.-Radius. Legt man aber eine Ebene durch den Sphärolithen, so sind sie gegen diese um einen Winkel geneigt, der

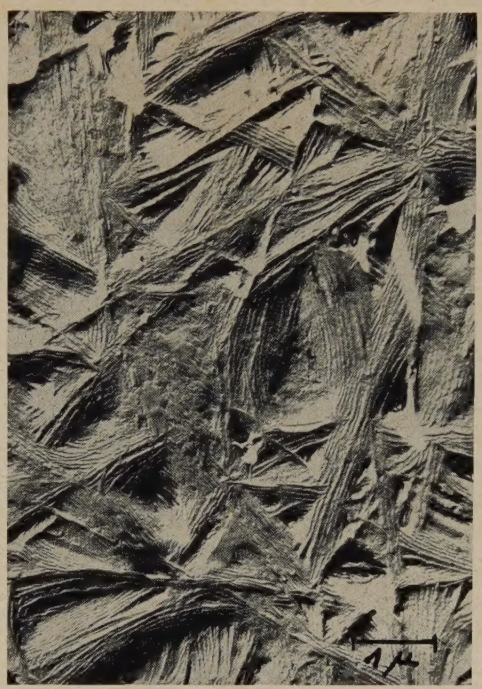


Abb. 5. Stufensysteme auf der Oberfläche einer Polytrifluorchloräthylen-Folie, aus der Schmelze kristallisiert

sich mit einer Periode, die gleich dem Ringabstand ist, ändert. Wegen der Orientierung der Kettenachsen in den Lamellen liegen die Moleküle dabei stets senkrecht zu den Radien der Sphärolithen.

Mit wachsender Dicke eines Filmes aus verdünnter Lösung wird die Aneinanderlagerung der Lamellen unregelmäßiger. Von einer gewissen Dicke ab kommt es vermutlich zur Ausbildung von Sphärolithkeimen. Wie sich dabei die Lamellen anordnen und nach *Keller* wahrscheinlich auch deformieren und sich tordieren *(Fischer)*, ist noch unbekannt[9]). Der Mechanismus dürfte in Lösungs- und Schmelzfilmen derselbe sein.

[9]) Anm. bei der Korrektur: Die Deformation der Lamellen ist nach den neueren Elektronenbeugungsversuchen von *Fischer* eine Torsion um die Normale zur (020)-Ebene [s. Kolloid-Z. **159**, 108 (1958)].

Elektronenmikroskopische Oberflächenbilder von Lösungsfilmen von 11-Nylon und 6,6-Nylon und von Schmelzfilmen von Polytrifluoräthylen (s. Abb. 5) zeigen statt der bisher vermuteten Fibrillen ebenfalls Stufensysteme, was wiederum für die Lamellenstruktur spricht[7]). Bei 6-Nylon und Polyurethan läßt sich an Hand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen (vgl. Abb. 6) nicht eindeutig entscheiden, ob es sich um Stufen oder Lamellen handelt. Auf Grund der geschilderten Erfahrungen wird man jedoch erwarten, daß hier zu „Fibrillen" entartete Lamellen vorliegen.

Abb. 6. Oberfläche eines Filmes von 6-Nylon, aus der Schmelze kristallisiert

Daß es sich bei den Fibrillen nicht um axial symmetrische Gebilde etwa im Sinne der früher diskutierten Wendelmodelle handeln kann, ergibt der Elektronenbeugungsbefund. Man erkennt nämlich bei einem dünnen durchstrahlbaren Film von 6-Nylon, in dem die Fibrillen in der Folienebene völlig regellos verteilt sind, eine deutliche Textur mit der Folien-Normalen als Texturachse (Abb. 7). Diese Textur läßt sich ohne weiteres erklären, wenn man annimmt, daß die Fibrillen aus gefalteten Molekülketten bestehen, wobei die Rostebenen annähernd parallel zur Unterlage liegen. Dies hat *Keller*[10]) auch direkt mittels der Feinbereichs-Elektronenbeugung an einzelnen Fibrillen nachgewiesen. Die Fibrille ist also eine Lamelle, deren Kantenlängen sich wegen der in verschiedenen Richtungen in der „Lamellenebene" verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeiten stark unterscheiden[11]).

Die Rückläufigkeit der Ketten infolge der Faltung ermöglicht auch beim 6-Nylon eine vollständige Absättigung der H-Brücken. Damit fällt eine alte Schwierigkeit bei der Erklärung des Aufbaues eines idealen Gitters aus antiparallelliegenden Ketten von selbst weg.

Nimmt man eine Faltung innerhalb der Rostebenen an, die man auch als Gleitebenen aufzufassen pflegt, so kann die zur Fibrillenform führende verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit durch folgendes, zunächst vielleicht etwas befremdliches Bild erklärt werden.

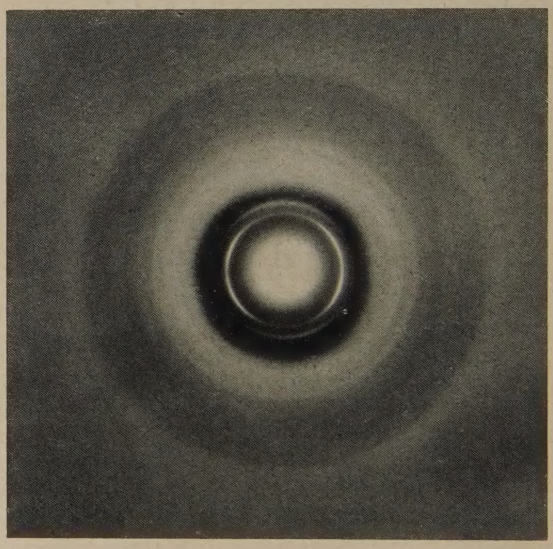


Abb. 7. Elektronenbeugungsdiagramm von 6-Nylon. (Lösungsfilm). Präparat 30° gekippt (nach *Fischer*)

Das sich umbiegende Kettenstück kann sich in die *a*- wie in die *b*-Richtung einbauen. Wegen der großen Energie der H-Brücken ist natürlich der Einbau in die durch die Orientierung des letzten Kettenstückes bereits vorgezeichnete Rostebene bevorzugt. Die Richtung der größten Wachstumsgeschwindigkeit ist also bei Polyamiden die *a*-Richtung (ein sich selbstfaltendes Molekül schießt ge-

[10]) *Keller* (mündl. Mitt.).

[11]) Der Elektronenbeugungsbefund von *Scott*, J. Appl. Phys. **28**, 1089 (1957), wonach in ebenen Sphärolithen des 6,6-Nylons die Rostebenen in der Folienebene liegen, ist damit auch in Einklang.

wissermaßen in die Lösung herein). In der *b*-Richtung erfolgt wegen der viel schwächeren *van der Waals*schen Kräfte der Aufbau einer Netzebene über der anderen viel langsamer, wodurch die Lamelle zur Fibrille entartet[11, 12]). Dieselben schwachen Kräfte sind auch die Ursache für die relativ schlechte Packung übereinanderliegender Rostebenen, die erst durch besonderes Tempern oder Anquellen verbessert werden kann. Die Dicke der Fibrille, *c*-Richtung, ist durch die Faltungsperiode bestimmt.

In Polyamidlösungsfilmen mit den bekannten ebenen Garbensphärolithen liegen die Ketten im Gegensatz zum Polyäthylen parallel zur Unterlage. Bei einer orientierten Verwachsung können jedoch auch Polyäthylenketten parallel zur Unterlage orientiert sein. Das zeigen die sehr interessanten jüngsten Untersuchungen von *Fischer* über die Epitaxie von Polyäthylen auf Steinsalz.

Bei niedermolekularen Stoffen sind viele Fälle bekannt, in denen sich bei der Kristallisation auf einer Kristalloberfläche als Träger azimutale Orientierung einstellt. *J. Willems*[13]) hat kürzlich gezeigt, daß dies überraschenderweise auch bei der Kristallisation von Hochpolymeren stattfinden kann. Polyäthylen kristallisiert auf Steinsalz in Form kleiner lichtmikroskopisch erkennbarer Nadeln, die in die Richtungen [110] und [$\bar{1}$10] des Steinsalzes weisen. Von *Fischer*[14]) wurde die orientierte Aufwachsung von verschiedenen Polyäthylenen mit Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie weiter untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Polyäthylenkristallite in der Weise orientiert sind, daß die (110)-Ebene parallel zur (001)-Ebene des Steinsalzes aufwächst. Die in dieser Ebene liegenden Polyäthylenketten richten sich dabei entlang der Ionenreihen des Steinsalzes ([110]-Richtung) aus. Elektronenmikroskopisch (s. Abb. 8) erkennt man kleine nadelförmige Gebilde, die in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen orientiert sind. Durch Feinbereichsbeugung wurde ferner festgestellt, daß die Kettenachsen in diesen Nadeln quer zur Nadellängsrichtung liegen. Da man bei der Schrägbedampfung dieser Aufwachsfilme sieht, daß die Nadeln eine große Höhenausdehnung besitzen, sind sie also, entsprechend der Kettenorientierung, als senkrecht stehende Polyäthylenlamellen aufzufassen. Da sie wesentlich dicker als die oben beschriebenen Lamellen sind, hatte es zunächst den Anschein, als würde die für die Lamellendicke maßgebende Keimbildung

Abb. 8. Elektronenmikroskopische Abbildung einer orientiert auf Steinsalz aufgewachsenen Polyäthylenschicht

durch den Einfluß der Unterlage in entscheidender Weise beeinflußt. Hüllabdrücke von diesen Präparaten zeigen jedoch, daß es sich um senkrecht stehende Lamellenpakete handelt, wobei jede Lamelle etwa die gleiche Dicke besitzt wie bei der normalen Kristallisation aus der Lösung. Auch hier ist also wieder ein Faltungsmechanismus wesentlich beteiligt.

Sehr aufschlußreich sind ferner die Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung an Lamellenfilmen des Polyäthylens. Nach Untersuchungen von *Eppe*[15]) und von *Keller*[16]) lassen sich bei dünnen, aber elektronenmikroskopisch nicht mehr durchstrahlbaren Poly-

[11]) Vielleicht liegt im Faltungsmechanismus die Ursache der Unterschiede in den Gittern von 6- und 8-Nylon [s. *G. Schmidt* u. *H. A. Stuart*, Z. Naturforschg. **13 a**, 222 (1958)].

[12]) Hier wird also nicht eine 100-Netzebene Schritt für Schritt aus einzelnen Kettengliedern oder Segmenten aufgebaut. Die besonderen Verhältnisse, die die Faltung der Ketten innerhalb der Rostebenen begünstigen, bewirken, daß der Aufbau in Schritten einer ganzen Kette erfolgen. An den Enden können dann Fehlstellen im Gittergefüge entstehen.

[13]) *J. Willems*, Experientia **13**, 465 (1957).

[14]) *E. W. Fischer*, Kolloid-Z. **159**, 108 (1958).

[15]) *R. Eppe* (in Vorbereitung).

[16]) *A. Keller, W. O'Connor*, Nature **180**, 1289 (1957.)

äthylenfilmen aus Lösung 4 Maxima mit einer Periode von 120 Å unterscheiden. Dieses Ergebnis erhält man nicht nur beim Ausfallen von zum Teil einzelnen Lamellen aus einer 0,01%igen Xylol-Lösung bei 68 °C, wobei nach vorsichtigem Abfiltrieren ein fester Film entsteht (*Keller*). Auch die aus einer 1%igen Lösung ausfallenden und im Polarisationsmikroskop erkennbaren Lamellenbündel bilden einen Film, dessen Diagramm ebenfalls 4 Maxima besitzt (*Eppe*). Die Lamellenbündel zeigen größtenteils die von elektronenmikroskopischen Aufnahmen her bekannte Rautenform der Einzellamelle. Das Auftreten von 4 Maxima bedeutet nach der *Hosemann*schen Theorie des Parakristalls, daß die Schwerpunktabstände der Lamellen um nicht mehr als 8% schwanken. Daraus folgt dann, daß auch die Lamellendicken selbst nicht mehr schwanken können.

Keller ist es ferner gelungen, dünnste, im Elektronenmikroskop noch durchstrahlbare Lamellen von Marlex abzufiltrieren, zu sedimentieren und so einen Film in einer für die Röntgenkleinwinkelmessung ausreichenden Dicke zu erhalten. Wie die Weitwinkelinterferenzen zeigen, liegen hier alle Lamellen parallel zur Filmfläche. Wieder treten vier Maxima mit einer Periode von 120 Å auf. Wegen der durchgehenden Orientierung der Lamellen beobachtet man hier statt Kreise Meridianreflexe. Damit ist bewiesen, daß es sich bei den scharfen Kleinwinkelreflexen um eine durch die Lamellenpackung erzeugte Interferenz handelt. In diesem Falle ist also die Interpretation der Reflexe wirklich eindeutig.

Die entscheidenden Beobachtungen über die Faltung sind an Lösungsfilmen gewonnen. Da aber der Lamellencharakter nachweislich auch in massiven Körpern aus konzentrierten Lösungen gewonnen, auftritt, wird man auch hier einen Faltungsmechanismus annehmen müssen, wobei nur Störstellen zu erwarten sind. So kann infolge der Verfilzung der Molekülketten vor dem Einbau die Faltung eines bestimmten Moleküls schließlich unmöglich werden und ein neues Molekül anschließend eingebaut werden. Auch werden einzelne Ketten von einer Lamelle in eine benachbarte übergehen.

Bei der Kristallisation aus der Schmelze wäre auch eine Lamellenstruktur mit durchgehenden Molekülketten denkbar. Man würde dabei sehr hohe kristalline Anteile erhalten. Vorläufige noch nachzuprüfende Beobachtungen von *Fischer* haben nun gezeigt, daß man einen massiven Schmelzfilm im Homogenisator in Gebilde verschiedener Größe bis herab zu elektronenmikroskopisch durchstrahlbaren Lamellen dispergieren kann, was natürlich gegen verhängte Lamellen spricht.

All diese bis heute vorliegenden Beobachtungen führen zur Erkenntnis, daß die Lamelle eine unter den verschiedensten Kristallisationsbedingungen auftretende morphologische Grundform darstellt und daß die Molekülfaltung keinen Ausnahmefall darstellt (vgl. auch weiter unten). Das hätte noch vor Jahresfrist niemand erwartet.

Wir müssen nun erklären, wie bei der Kristallisation aus der statistischen Unordnung der Schmelze, die nur eine sogenannte Nahordnung, d. h. eine beschränkte Parallelisierung von Kettenstücken zuläßt, überhaupt geordnete morphologische Gebilde von übermolekularen Abmessungen und wie insbesondere bei den Polyäthylenen Lamellen mit einer konstanten Dicke und mit einer regelmäßigen Kettenorientierung und Faltung entstehen können.

Das ist vorläufig nur in sehr beschränktem Ausmaße möglich, nämlich dem einfachsten Falle der aus einer verdünnten Lösung gewachsenen Einzellamelle. Hier kann das kristallisierende Fadenmolekül sicher nur einer einzigen Lamelle angehören, und da seine Länge, wie bei Marlex 50, etwa das 50–100-fache der Lamellendicke ausmacht, muß es immer wieder um 180° umgefaltet sein[17]).

Betrachten wir ein in die Lösung hineinragendes Molekül, von dem eben ein Stück in die Wachstumsfront der Lamelle eingebaut wurde. Die weiter entfernten Glieder kommen nur durch einen langdauernden Diffusionsprozeß an die Lamellenfront heran. Eingebaut werden also nur die näher liegenden Kettenstücke, soweit sie durch Drehbewegungen in eine günstige Lage kommen. Thermodynamisch ist die „geordnete" Faltung mit möglichst wenigen Kettengliedern pro Bogen begünstigt, solange nur der im Entropieglied der freien Energie $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ mit enthaltene Entropieaufwand für die Faltungen gegenüber dem Energiegewinn infolge der Kristallisation genügend klein bleibt. Um diesen Zustand der größtmöglichen Zahl von geordnet eingebauten Kettengliedern zu erreichen, muß die Kristallisation allerdings genügend in der Nähe

[17]) Schon 1938 hat *K. H. Storks*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1753 (1938), bei unverstreckten Guttaperchafilmen mittels Elektronenbeugung nachgewiesen, daß die Molekülketten senkrecht zur Filmebene stehen und daher gefaltet sein müssen, weitere Beispiele bei *A. Charlesby*, Proc. Phys. Soc. London **59**, 496 (1955).

des Gleichgewichtes, also langsam verlaufen, so daß schlecht eingeordnete Kettenstücke im Rahmen der Wärmebewegung wieder aufgehen und durch günstiger liegende ersetzt werden können. Bei langsamer Kristallisation aus einer verdünnten Lösung ist also die Entknäuelung der Moleküle und ihre hochgeordnete Kristallisation zunächst vielleicht überraschend, aber keineswegs unverständlich.

Da mit jeder Faltung ein zusätzlicher Entropieaufwand und Energieverlust verbunden ist, müßte eine Lamelle mit wachsender Dicke immer stabiler werden, da ja damit die Zahl der Faltungen pro Volumeneinheit immer kleiner wird. In Wirklichkeit findet man aber eine nach oben begrenzte, und zwar sehr scharf begrenzte Dicke.

Der Grund dürfte bereits durch die Art der Keimbildung gegeben sein. Damit ein Keim wachstumsfähig wird, muß er eine bestimmte Dicke erreicht haben. Mit abnehmender Konzentration der Lösung wird die Wahrscheinlichkeit, daß Kettenstücke verschiedener Moleküle sich treffen und einen Keim bilden, immer geringer. Thermische Keimbildung kann dann schließlich nur noch durch mehrfache Faltung eines Kettenmoleküls eintreten. Dabei würde man eine Längenverteilung der Keime erwarten. Daß die Länge in Wirklichkeit so wenig schwankt, ist bei einer Keimbildung aus der verdünnten Lösung nicht ohne weiteres verständlich[18]), im Gegensatz zur Keimbildung aus einer konzentrierten Lösung oder Schmelze, wo die Verknäuelung der Moleküle das Wachstum des Primärkeimes in Kettenrichtung sehr stark hemmt, der Keim also bevorzugt seitlich wächst. Liegt einmal ein wachstumsfähiger Keim bestimmter Länge in Kettenrichtung vor, so ist in Anbetracht der viel schnelleren seitlichen Wachstumsgeschwindigkeit leicht verständlich, daß der Keim sich zur Lamelle bzw. bei stark verschiedenen seitlichen Wachstumsgeschwindigkeiten zur Fibrille auswächst.

Wir kommen nun zu der Frage, wie kann man speziell bei Fadenmolekülen in Lösung das Entstehen von Keimen mit praktisch konstanter Länge verstehen. Dabei sei von vornherein darauf hingewiesen, daß bei einem ebenen Lamellensystem aus einer verdünnten Lösung sowohl der Keim der erstmals entstehenden Lamelle auf einer Unterlage (Glasplatte) wie auch die Keime der weiterhin entstehenden Lamellen auf einer solchen, nämlich der darunter liegenden Lamelle, entstehen (sekundäre Keimbildung). Wächst eine Lamelle geordnet auf der darunterliegenden auf, so sprechen wir von einer *induzierten* Keimbildung. Wie die vorzüglich ausgebildete Ordnung der Lamellensysteme in Sphärolithen z. B. beim Polyäthylen zeigt (s. Abb. 1), muß auch hier eigentlich eine induzierte Keimbildung angenommen werden. Die Bildung des Sphärolithkeimes, über dessen Mechanismus wir fast noch nichts wissen, beruht aber offenbar auf einem viel komplizierteren Mechanismus als die Bildung eines Lamellenkeimes.

Wegen der geringen Häufigkeit einer thermischen Keimbildung in einer verdünnten Lösung wird man eher an eine streng athermische oder an eine thermische Keimbildung an einer Oberfläche denken, wodurch die Bildung eines wachstumsfähigen Keimes[19]) begünstigt werden würde.

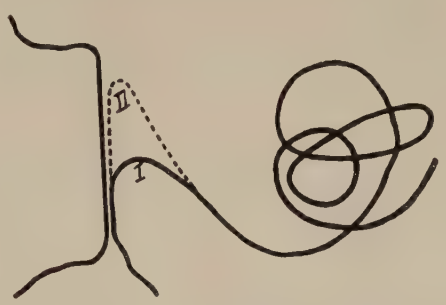


Abb. 9. Schematische Darstellung der Keimbildung

Die Schwierigkeit, die Konstanz der Lamellendicke zu erklären, würde wegfallen, wenn die Keimbildungsgeschwindigkeit als Funktion der Keimlänge dargestellt werden könnte. Wir wollen versuchsweise von folgender Vorstellung der Keimbildung ausgehen. Der erste Schritt einer Keimbildung, gleich welcher Art, besteht in einer Zusammenlagerung zweier oder mehrerer Kettenstücke über eine Länge, die gleich der Dicke der anschließend wachsenden Lamelle ist. Bei dem in der Abb. 9 eingezeichneten Kettenstück, Lage *I*, wird das longitudinale Wachstum bevorzugt sein, weil dazu nur ein Eindrehen der Kettenglieder erforderlich ist. Je mehr die Anlagerung fortschreitet, um so mehr ist die Kette in der Lage *II* in Bezug auf die Wachstumsrichtung zurückgebogen, weil die Lagenänderung des

[18]) Auch bei Metallen ist die Kristallisation in der Form von Lamellen konstanter Dicke bekannt, aber ebenfalls bisher nicht befriedigend erklärt, vgl. z. B. *Graf*, Z. Metallkunde **45**, 36 (1954).

[19]) Die Adsorption ergibt für jede Anlagerungsform von Kettenstücken eine größere Lebensdauer.

restlichen Knäuels gegenüber der bisherigen Ankristallisation von Kettengliedern sehr langsam erfolgt. Durch die Entknäuelung des dem wachsenden Kristallkeim benachbarten Kettenstückes und der damit verbundenen Entropieabnahme wird auf das einzubauende Kettenstück eine Spannung ausgeübt, die zu einer Faltung und zu einer gegenläufigen Kristallisationsrichtung führt. Man kann sich überlegen, daß die Schwerpunktslage der beiden zuerst an der Embryobildung beteiligten Molekülknäuel die Stelle bestimmt, wo die Faltung einsetzt, und daß dieser Faltungsprozeß sich am anderen Ende des Embryos wiederholt. In diesem Modell ist die Keimbildungsgeschwindigkeit nicht nur eine Funktion der freien Enthalpie des wachsenden Embryos[20]). Sie hängt außerdem offenbar nochmals von der Länge des Embryos ab, insofern, als die freie Aktivierungsenergie $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ als Folge der mit wachsender Embryonenlänge steigenden Entropiespannung selbst mit der Länge l zunimmt.

Erfolgt dieser Anstieg von $T\Delta S^+$ genügend steil, so wird auch die Funktion für die Keimbildungsgeschwindigkeit I

$$I(l, r) = \text{const}\, e^{\frac{-\Delta H^* + T\Delta S^*}{RT}} e^{-\Delta G/RT}$$

mit wachsendem l sehr schnell abfallen, wodurch die definierte Begrenzung der Embryonenlänge nach oben verständlich würde[21]). Dieses Bild erklärt ferner die angenäherte Unabhängigkeit der Lamellendicke vom Molekulargewicht bei längeren Molekülen, wie sie an verschiedenen Polyäthylenen mit mittleren Molekulargewichten zwischen $3{,}5 \cdot 10^4$ und $1{,}5 \cdot 10^6$ von *Fischer*[22]) festgestellt wurde.

Die Neigung zu einer Faltung ist bei Kettenmolekülen mit regelmäßig angeordneten Wasserstoffbrückenpartnern leichter zu verstehen. Bei synthetischen und natürlichen Proteinen und ebenso bei Polyamiden werden bei geeigneten Lösungsmitteln und hinreichender Verdünnung durch innermolekulare H-Brücken stabilisierte, gefaltete bandartige Formen energetisch stark bevorzugt sein. Daß solche Formen bei einer darauf folgenden Kristallisation erhalten bleiben, haben z. B. *Ambrose* und *Hanby*[23]) an Filmen aus synthetischen Polypeptiden durch Untersuchungen des Ultrarotdichroismus nachgewiesen. Schmilzt man den kristallinen Stoff auf, so ist es durchaus denkbar, daß die völlige Entfaltung und gegenseitige Verknäuelung so lange Zeiten erfordert, daß praktisch immer noch vorgeordnete Bereiche mit rückläufigen Ketten zurückbleiben, aus denen nachher bevorzugte Kristallkeime entstehen können.

In Anbetracht des Auftretens von gefalteten Molekülformen und von Lamellen als morphologischer Grundform wird man die ganzen bisherigen Anschauungen und Theorien von der Orientierung bei der Dehnung und Kaltverstreckung revidieren müssen. Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei dabei darauf hingewiesen, daß die hier diskutierten Lamellen nichts mit den „Blättchen" zu tun haben, die man zur Erklärung der stufenweisen Orientierung bei Zellulosen, Polyamiden usw. annimmt (Blättcheneffekt)[23a]).

Schließlich seien an dieser Stelle noch zwei weitere Beispiele von Einkristallen genannt. Das eine ist die Polymerisation von Formaldehyd zu Polyoxymethylen in wäßriger Lösung, wo die sich bildenden und immer unlöslicher werdenden Ketten offenbar gleichzeitig kristallisieren. Dabei werden Einkristalle von etwa 5 μ Größe beobachtet, die sich auch zu Drehkristallaufnahmen eignen[24]).

Wie vor kurzem *Butenuth* festgestellt hat, bilden sich beim Tempern von Teflon im Vakuum an den Wänden dünne Aufwachsschichten aus Teflon, die durch Polymerisation der bei der Pyrolyse gebildeten Monomeren entstanden sind. Wiederum verläuft gleichzeitig mit der Polymerisation eine Kristallisation, wobei die Molekülketten nach Ausweis der Elektronenbeugung zunächst senkrecht zur Unterlage aufwachsen, so daß, wie die bei der Beugung erhaltenen Punktdiagramme zeigen, einkristallartige Bereiche entstehen. Erst mit fortschreitendem Aufwachsprozeß wird die Richtwirkung der Unterlage geringer, und die Molekülketten biegen in die Horizontale um. Dabei entstehen dann Bänder, die in der Längsrichtung

[20]) Den Embryo kann man nach *Kahle* und *Stuart* als ein Bündel von Kettenstücken auffassen, bei dem man zwar dem Mantel eine Grenzflächenenergie zuschreiben kann, aber nicht den Stirnseiten, weil hier die Ketten herausragen bzw. umgebogen sind. Für diesen Fall kann man die freie Enthalpie des Embryos als

$$\Delta G = 2\pi r l \sigma + r^2 \pi l \Delta g_0$$

setzen, wo Δg_0 die freie Schmelzenthalpie pro Volumeneinheit ist. Vgl. *B. Kahle* u. *H. A. Stuart*, J. Polymer Sci. **25**, 485 (1957); *B. Kahle*, Z. Elektrochem. **61**, 1318 (1957).

[21]) Über eine andere Erklärung vgl. *A. Keller*, l. c.

[22]) *E. W. Fischer*, unveröffentlicht.

[23]) *Ambrose* und *Hanby*, Nature **163**, 483 (1949).

[23a]) Siehe auch 1. Marburger Diskussionstagung 1950 in Kolloid-Z. **120** (1950).

[24]) *O. Schweitzer*, Diss. (Freiburg 1930).

[25]) *E. Sauter*, Z. Phys. Chem. B **18**, 417 (1932).

[26]) *Butenuth* (mündliche Mitteilung).

von dunklen Streifen durchzogen werden, die möglicherweise auf verschieden hohe kristalline Anteile zurückzuführen sind.

Diese beiden Fälle einer mit der Polymerisation parallel laufenden Kristallisation stellen wahrscheinlich ein Analogon zu dem natürlichen Wachstums- und Kristallisationsprozeß bei nativen makromolekularen Stoffen dar.

3. Die Kristallisation aus dem Glaszustande

Die bei Polyamiden und Polyurethan wohl bekannten und im Lichtmikroskop auflösbaren Sphärolithstrukturen erhält man nur

Abb. 10. Oberfläche eines Polyurethan-Filmes nach der Kristallisation aus dem Glaszustand. Getempert 24 h bei 150°

bei genügend hoher Kristallisationstemperatur, nämlich oberhalb und nicht zu weit unterhalb der Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit. Schreckt man ab, so erhält man eine „körnige" Struktur, die aus Gebilden besteht, die sich infolge ihrer hohen Zahl nicht mehr zu größeren Sphärolithen auswachsen können[27]). Die Beobachtungen an Polyäthylen, das sich wegen seiner großen Kristallisationsgeschwindigkeit nicht so einfach in den amorphen Zustand überführen läßt, stehen damit nicht im Widerspruch. Gelegentliche Beobachtungen über das Wachstum der Sphärolithen in abgeschreckten und dann getemperten Proben von Polytrifluorchloräthylen waren bereits im Schmelzbereich durchgeführt worden[28]), so daß man hier keine weiteren Schlüsse ziehen konnte.

So kam man zunächst zur Vorstellung, daß für das Wachstum größerer morphologischer Formen eine ziemliche Beweglichkeit der Molekülketten erforderlich sei und daß diese erst weit oberhalb der Einfriertemperatur zu erreichen wäre.

Andererseits beobachtet man beim Polyurethan und Terylen beim Tempern aus dem durch Abschrecken erreichbaren glasartigen röntgenamorphen Zustande eine mit der Temperatur und der Zeit steigende Trübung, wobei das Material nach Ausweis der Röntgeninterferenzen kristallin wird. Diese Trübung ist nicht zu erklären, wenn man sich im Sinne des Modells von *Gerngroß* und *Abitz* vorstellt, daß die entstehenden kristallinen Bereiche nicht größer als etwa 100 Å werden können.

Wir haben nun an Polyurethan, das aus der Schmelze mit einer Temperatur von 215° auf —70° abgeschreckt wurde und dann bei verschiedenen Temperaturen getempert wurde, die fortschreitende Kristallisation aus dem „Glaszustande" verfolgt, und zwar im Elektronenmikroskop sowie vor allem mit der Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung.

Aus der Schmelze auf etwa —80° abgeschreckte Filme sind strukturlos. Tempert man dann bei 150° etwa 2 Stunden, so erhält man nach *Fischer* eine Fibrillenstruktur mit der Neigung zur Garbenbildung, d. h. zur Bildung von Sphärolithkeimen, deren Abmessungen bei etwa 1 μ liegen (s. Abb. 10). Bei längerem Tempern werden die geordneten Bereiche noch deutlicher[29]). Auch auf einer im abgeschreckten Zustand glatten Oberfläche von Polytrifluoräthylen bilden sich beim Tempern, wie Abb. 11 zeigt, deutlich einzelne Gebiete mit Fibrillenstruktur aus.

Untersuchungen an Terylen zeigen, daß beim Tempern aus dem Glaszustande schon bei 110° C im Lichtmikroskop erkennbare Sphärolithe entstehen und sich weiter entwickeln (s. Abb. 12). Man sieht, daß sich also

[27]) Läßt man z. B. in Polyurethan bei 170° Sphärolithe wachsen, kühlt auf 130° C ab und erwärmt dann wieder, so wird ein weiteres Wachstum, offenbar infolge der Vernetzung des Materials durch die hohe Keimzahl, unterbunden, *B. Kahle*, Z. Elektrochem. **61**, 1318 (1957).

[28]) *Reding* u. *Brown*, Ind. Eng. chem. **46**, 1962 (1954.)

[29]) Schreckt man nicht genügend, etwa nur auf Zimmertemperatur, ab, so erhält man ebenfalls schon Fibrillen.

bereits aus dem Glaszustande heraus Sphärolithkeime bilden und unter geeigneten Bedingungen auch zu richtigen Sphärolithen weiter entwickeln können. Die bei Polyamiden und Polyurethan oft gemachte Beobachtung, daß Sphärolithe nur beim direkten Abkühlen aus der Schmelze, aber nicht beim Tempern eines sphärolithfreien Materials entstehen, erklärt sich wohl einfach durch die höhere Keimzahl in diesen Stoffen, welche die Entwicklung von lichtmikroskopisch erkennbaren Sphärolithen verhindert.

Abb. 11. Oberfläche eines Polytrifluorchloräthylen-Filmes nach der Kristallisation aus dem Glaszustande, getempert 10 h bei 185° C (nach *Fischer*)

Abb. 12. Terylenfilm, aus dem Glaszustand in 35 min bei 110° kristallisiert (nach *Zachmann*)

Die Tatsache, daß also auch aus dem Glaszustand beim Tempern weit unterhalb des Schmelzbereiches Sphärolithe wachsen können, zeigt, daß die Molekülketten dicht oberhalb der Einfriertemperatur sehr schnell eine überraschend große Beweglichkeit erreichen. Wie weit bereits in der Schmelze und damit im Glaszustande vorgeordnete, aber im Elektronenmikroskop noch nicht erkennbare Bereiche vorliegen, welche die Keimbildung erleichtern, ist eine noch ungeklärte Frage.

Die von *Eppe* aus der Schmelze auf —70° abgeschreckten Polyurethanproben zeigen keine Kleinwinkelstreuung; sie sind also auch nach Ausweis der Kleinwinkelstreuung strukturlos.

Tempert man diese abgeschreckten Proben anschließend bei verschiedenen Temperaturen, so erhält man eine Kleinwinkelstreuung, die eine temperaturabhängige Periode erkennen läßt. Diese beträgt bei einer Kristallisationstemperatur von 80° und 170°C etwa 50 bzw. 150 ÅE. Die Dauer des Temperns hat nur einen Einfluß auf die Intensität des Reflexes. Die Periode hängt offenbar mit der Fibrillendicke zusammen. Aus diesen und weiteren Beobachtungen gewinnt man den Eindruck, daß die Röntgenkleinwinkelstreuung besonders empfindlich auf die morphologische Struktur anspricht. Eine Interpretation der Kleinwinkelstreuung an Hand des alten Modells erscheint also immer zweifelhafter.

In Anbetracht des Wachstums von Sphärolithen aus dem röntgenamorphen Glaszustand erhebt sich natürlich wieder die Frage, ob nicht bereits in der Schmelze und damit auch im Glase eine gewisse Faltung von Molekülketten vorliegt. Das wäre dann der Fall, wenn zur Erreichung des Zustandes einer völligen Entfaltung und Verknäuelung der Kettenmoleküle sehr große *Relaxationszeiten* erforderlich wären. Damit würde auch verständlich, daß die thermische und mechanische Vorgeschichte bei Hochpolymeren den Kristallisationsverlauf viel stärker als bei niedermolekularen Stoffen beeinflußt.

Zusammenfassung

I. Die Molekülfaltung. Bei der Kristallisation von Polyäthylen in dünnen Schichten aus der Lösung ist die Entstehung von lamellenförmigen Einkristallen mit ge-

falteten Molekülen einwandfrei nachgewiesen und auch theoretisch nicht unverständlich. Die bisherigen Versuche an dicken Schmelz- und Lösungsfilmen von Polyäthylen und Polyamiden sprechen dafür, daß auch im massiven Material die Lamelle bzw. die Fibrille die morphologische Grundform darstellt und daß die Molekülfaltung auch bei der Kristallisation in dicken Schichten auftritt. Ob bereits in der Schmelze eine statistische Vorfaltung der Kettenmoleküle vorliegt, ist noch unbewiesen. Daß Sphärolithe aus tordierten Lamellen aufgebaut werden können, ist beim Polyäthylen bekannt, wenn auch der Mechanismus noch unklar ist.

II. Das Modell kristallin-amorph. Die Bezeichnung „amorph" wird man nicht immer vermeiden können. Nur darf man nicht vergessen, daß der amorphe Anteil zunächst nur eine durch die Meßmethode definierte Kenngröße darstellt, durchaus geeignet, um Unterschiede von Stoff zu Stoff anzugeben. Die damit verbundene Problematik seiner physikalischen Bedeutung ist leider immer noch nicht genügend bekannt. Wie soll man nun die auf einen scheinbaren „amorphen Anteil" hinweisenden experimentellen Ergebnisse modellmäßig deuten?

Das alte Bild von *Herrmann, Abitz* und *Gerngroß*, wonach jedes Molekül schon zu Beginn der Kristallisation in verschiedene Gitterbereiche eingebaut ist, setzt eine sehr große Keimbildungsgeschwindigkeit voraus, wie sie, wenn überhaupt, nur in Ausnahmefällen vorliegt. Außerdem ist die daraus folgende Vorstellung, daß jedes kristalline Gebiet von amorphen Bereichen umgeben ist und umgekehrt, mit den Beobachtungen über die Sphärolithentwicklung, wonach der ursprüngliche Keim über übermolekulare Bereiche hinweg die Gitterform bestimmt, unvereinbar. Das wird durch die Tatsache unterstrichen, daß es makromolekulare Stoffe gibt, die mit ihren zahlreichen und scharfen Röntgenreflexen und ihrem engen Schmelzintervall niedermolekularen Kristallen ähnlich sind. Bei diesen hochkristallinen Substanzen könnte man versuchen, den scheinbar amorphen Anteil auf Gitterstörungen zurückzuführen. Wir wissen ja heute, daß bei allen Stoffen mit geringerem „kristallinen Anteil" die Kristallisation infolge des Kettenbaues kinetisch gehemmt ist, sei es durch Verzweigungen (Hochdruckpolyäthylen), sei es durch periodisch angeordnete polare Gruppen oder auch durch „falsch" eingeschnappte Wasserstoffbrücken (Polyamide), sei es durch besonders sperrige Seitengruppen (wiederaufgeschmolzenes isotaktisches Polystyrol). Das ist die eine Quelle für gestörte Bereiche im Gitter. Die andere rührt daher, daß etwa bei der Sphärolithbildung, die ja den Normalfall geringer Keimbildungsgeschwindigkeit bei kristallisierenden Hochpolymeren darstellt, ein wachsender Keim sich die einzubauenden Ketten über Bereiche von 100000 Å und mehr aus der Schmelze oder konzentrierten Lösung herausholt. Dabei muß, ganz unabhängig davon, ob eine Faltung stattfindet oder nicht, infolge von Verknotungen der Ketten zusätzlich eine große Zahl von gestörten Bereichen mit nicht eingebauten Kettenstücken auftreten, die wir als Kettenfehlstellen[1]) bezeichnen wollen und deren Abmessungen bis zu 20–30 Å reichen mögen. Man kann die mechanische und elektrische Dispersion, die Ultrarotabsorption, die magnetische Kernresonanz, breite Röntgenreflexe und den kontinuierlichen Untergrund ebenso gut durch eine entsprechend hohe Zahl von gestörten Gebieten im Bereich von 5–30 Å erklären. Kleine Gruppen oder H-Atome haben hier eine ähnliche Bewegungsfreiheit wie in einer Flüssigkeit oder einem Glase mit Nahordnung, d. h. in einem wirklich amorphen Bereich[2]). Die Hemmung der Beweglichkeit einer Gruppe und die Temperatur des Auftauens hängen von u/kT, d. h. von der Packungsdichte und den örtlichen, durch innere Spannungen beeinflußten Atomanordnungen ab. Es hat also wenig Sinn, an dem alten Bild von abwechselnd kristallinen und amorphen Bereichen der Größenordnung 100 Å festzuhalten[3]).

Die Röntgendiagramme hochpolymerer Stoffe mit der für sie typischen Reflexarmut und Reflexverschmierung, die bei näherer Betrachtung sogar bei den hochkristallinen Stoffen auffällt, zeigen, daß man die kristalline Ordnung von Makromolekülen nur schwer als Idealgitter mit Fehlstellen beschreiben kann. Die zwangloseste Deutung gestattet das Modell des parakristallinen Haufwerks. Die Theorie des Parakristalls trägt den hier vorliegenden statistischen Schwankungen der Gitterparameter (Gitterstörungen 2. Art) Rechnung. Solche Gitterverzerrungen sind stets als Folge der oben erwähnten Baufehler anzunehmen. Durch die Größe der statistischen Schwankungen der Gitterparameter sowie die Form der Statistiken sind die hier vorliegenden Interferenzdiagramme in Bezug auf Zahl, Form und Intensität der Reflexe prinzipiell zu beschreiben.

Den heutigen Erkenntnissen entspricht also als Modell am besten das Bild eines Parakristalls mit mehr oder weniger zahlreichen gestörten Bereichen, die in mindestens einer Dimension Ausdehnungen bis zu etwa 30 Å besitzen.

[1]) Der Begriff „Fehlordnungsbereich" soll vermieden werden, weil dieser definitionsgemäß nur wenig Atomabstände umfaßt.

[2]) Es ist bekannt, daß auch bei gewöhnlichen niedermolekularen Kristallen bei größerer Ordnung die Platzwechselzahl (Diffusion) von derselben Größenordnung wie in der Schmelze wird.

[3]) Der Fall einer verstreckten Faser erfordert eine gesonderte Betrachtung.

Diskussion, Leitung: *E. Jenckel* (Aachen)

Aus dem H. H. Wills Physies Laboratory, University of Bristol (England)

Elektronenmikroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung

Von A. Keller

Mit 22 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1959)

In diesem Diskussionsbeitrag habe ich drei Ziele vor Augen. Erstens möchte ich einige Punkte, die im Vortrag des Herrn Professor *Stuart* schon enthalten waren, etwas weiter erläutern, zweitens möchte ich einige neue Resultate beschreiben und drittens möchte ich einige theoretische Grundlagen kurz diskutieren.

Der weit größte Teil des experimentellen Materials, welches ich hier beschreiben werde,

besteht aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen, kombiniert mit Elektronenbeugung. Unsere Arbeiten im Gebiet der Röntgenkleinwinkelstreuung werde ich am Ende, wenn auch nur kurz, erwähnen.

Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung

Allgemeines

In diesen Arbeiten haben wir versucht, das elektronenmikroskopische Bild mit dem zugehörigen Beugungsdiagramm zu verbinden. Bevor ich die Resultate diskutiere, möchte ich auf eine grundlegende technische Schwierigkeit hinweisen. Wir fanden, daß die Beugungsfähigkeit der kristallinen Einheiten von dem in dem Elektronenmikroskop angewendeten Elektronenstrahl zerstört wird, wobei die Gestalt der morphologischen Strukturelemente nicht beeinflußt wird. Um ein Beugungsbild von einem einzelnen im Elektronenmikroskop sichtbaren Objekt überhaupt zu erhalten, mußten wir mit äußerst schwa-

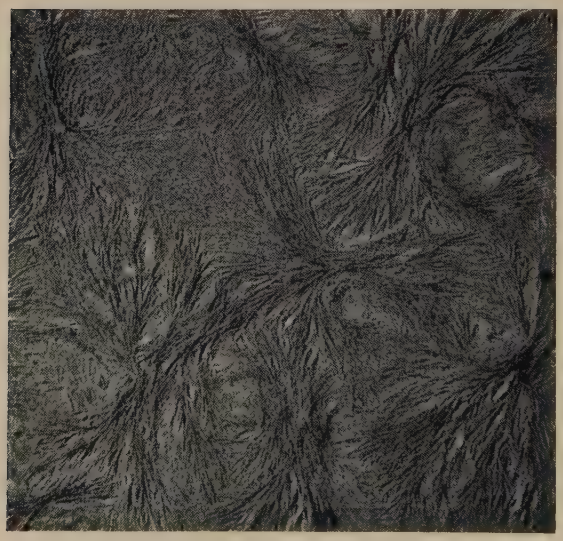


Abb. 1. Ein dünner Film von Nylon 66. Elektronenmikroskopisches Bild. 13300 ×

chen Elektronenintensitäten arbeiten. Dies macht die Untersuchungen schwierig, mit ungünstiger Ausbeute. Aus diesem Grunde ist es im allgemeinen nicht möglich, ein elektronenmikroskopisches Bild mit hoher oder selbst mäßiger Vergrößerung zu erhalten, das noch die Strukturen in ihrem ursprünglichen beugungsfähigen Zustand darstellt. Die meisten Bilder, die ich zeigen werde, enthalten Objekte, die in dieser Weise ihre Kristallinität schon verloren haben. Die zugehörigen Beugungsbilder bedürfen schwacher Intensitäten und wurden vor dem eigentlichen Bild aufgenommen. Im allgemeinen werde ich die Beugungsbilder nicht illustrieren, weil diese eine zu ausführliche Erläuterung benötigen.

Polyamide

Ich beginne mit den Polyamiden, denn diese Arbeiten wurden von Herrn Professor *Stuart* nur kurz behandelt. Unsere Präparate

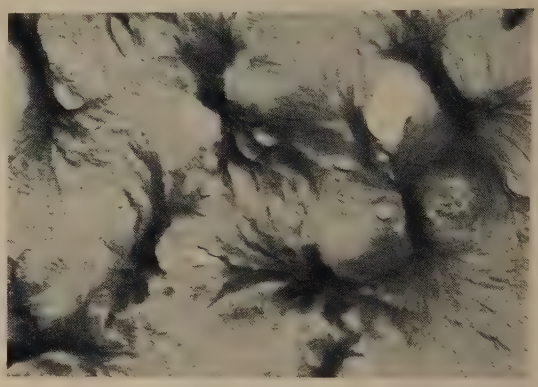


Abb. 2. Ein dickerer Film von Nylon 66. Elektronenmikroskopisches Bild. 7500 ×

Fig. 3. Eine Garbe von Nylon 6,10. Lichtmikroskopisches Bild (gemeinsam mit *J. R. S. Waring*). 14400 ×

waren zusammenhängende, durch Verdunstung von Lösungen hergestellte Filme und diskontinuierliche, aus Lösungen gefällte und sedimentierte Aggregate. Abb. 1 zeigt einen dünnen zusammenhängenden Film von Nylon 66. Die Beugungsbilder zeigen, daß die Moleküle und auch die Wasserstoffverbindungen enthaltenden Netzebenen parallel zu der Filmfläche liegen. Es folgt, daß die garbenförmige Textur hier nur eine zweidimensionale Struktur darstellt. Das ist aber nur die Folge der Herstellungsweise.

In den dickeren Filmen sieht man, daß die Garben aus wendelnden Fibrillenstrukturen bestehen (Abb. 2). Beugungsbilder zeigen, daß die Orientierung entlang dieser Fibrillen, welche die Garben bilden, dieselbe ist wie entlang des Radius eines aus der Schmelze gewachsenen Sphärolithen. Morphologisch entstehen diese Einheiten also – aus denen später dreidimensionale Sphärolithe werden – durch eine Art Aufrollen der ursprünglich zweidimensionalen Strukturen.

Abb. 4. Eine Garbe von Nylon 6,10. Elektronenmikroskopisches Bild. 13300 ×

Besser kann man die Erscheinungen in den diskontinuierlichen Garben zeigen, die sich im Lösungsmittel selbst, also nicht auf einer Unterlage, bilden. Abb. 3 zeigt ein optisches, Abb. 4 ein elektronenmikroskopisches Bild einer solchen Garbe. Man kann sehen, wie diese Garben aus gewundenen und verflochtenen Fibrillen und Bändern bestehen. Das Aufrollen wird meist in den dickeren Teilen bemerkbar. Die feinsten Einheiten sind Fibrillen von etwa 100–150 Å Dicke und Breite, in denen die flachen Bänder am Rande der Garben aufspalten (Abb. 5). Mit selektiver Elektronenbeugung konnten wir die Orientierung der Moleküle in diesen Fibrillen auswerten. Zu unserer Überraschung erwies es sich, daß die Moleküle nicht entlang der Fibrillen, sondern quer durch diese laufen, mit einer Neigung von ungefähr 70° zu der Fibrillenachse. Die einzelnen Fibrillen oder Bänder zeigten eine Symmetrie wie ein Einzel- oder Zwillingskristall. Diese Orientierung zwingt, wie Herr Prof. *Stuart* schon erwähnt hat, zur Annahme einer gefalteten Konfiguration der Moleküle.

Die Untersuchungen an den sich verdickenden Teilen der Garben haben bewiesen, daß sich mit der Verdickung allmählich eine Fasersymmetrie einstellt. Die Faserrichtung in den Garben entspricht der Achse der Fasersymmetrie. Die Orientierung entlang einer solchen Richtung ist dieselbe wie entlang eines Sphärolithradius in einem aus der Schmelze kristallisierten Nylonpräparat. Es sieht also aus, als ob wir den Übergang zwischen Einkristall (Fibrille oder Bänder) und Sphärolithen gefunden hätten. Danach sollte die faserige Struktur in den Sphärolithen durch eine Art Aufrollung der Grundeinheiten erfolgen. Leider kann dieser Übergang nicht völlig verfolgt werden; denn die dickeren Teile der Garben sind undurchsichtig für Elektronen. Hier haben wir eine grundlegende Kluft zwischen Elektronen- und Lichtmikroskopie, die zur Zeit nicht überwunden werden kann.

Polyäthylen

Zuerst werde ich eine Reihe Bilder zeigen und dazu einige Bemerkungen machen.

Abb. 6 ist ein typisches Beispiel eines gut ausgebildeten Kristalls mit Schraubenversetzungen. Wie das schon Herr *Stuart* beschrieben hat, fordern die Existenz von dünnen Kristallamellen und der Befund, daß die Molekülketten zu den Lamellen senkrecht stehen, die Annahme einer Kettenfaltung (1). Abb. 7 zeigt ein Beugungsbild, aus dem die kristallographische Orientierung leicht abzuleiten ist. Man sieht, daß die Reflexe ganz außerordentlich scharf sind ohne einen amorphen Hintergrund.

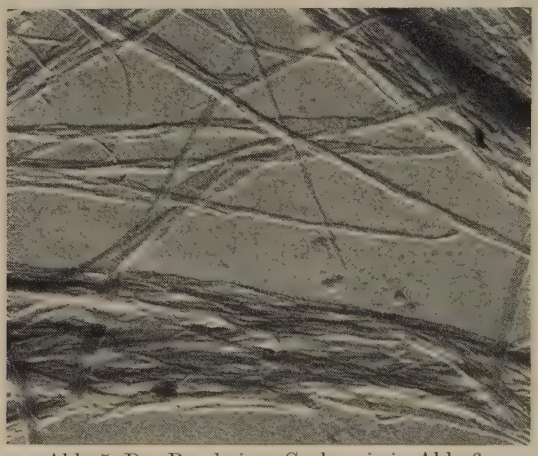


Abb. 5. Der Rand einer Garbe wie in Abb. 6. Elektronenmikroskopisches Bild. 22400 ×

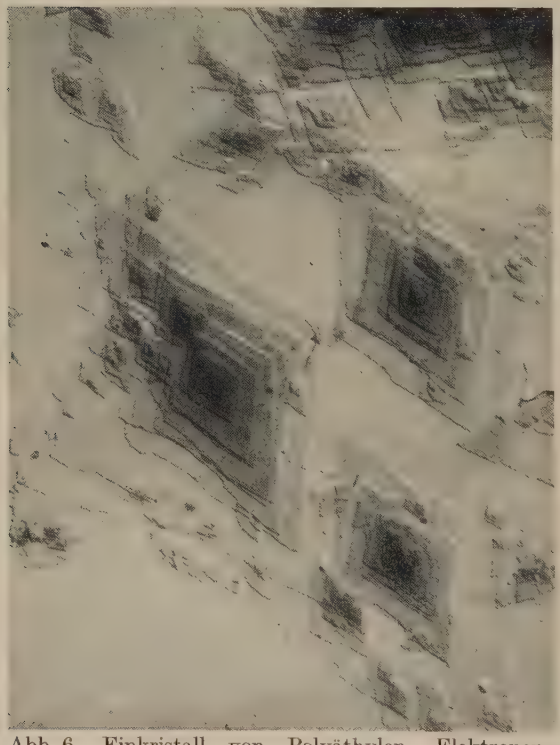


Abb. 6. Einkristall von Polyäthylen. Elektronenmikroskopisches Bild. 10000 ×

Die Rautenform in der Abb. 6 kann entartet sein. Abb. 8 und 9 zeigen zwei solche Formen, die allmählich zur Dendritbildung

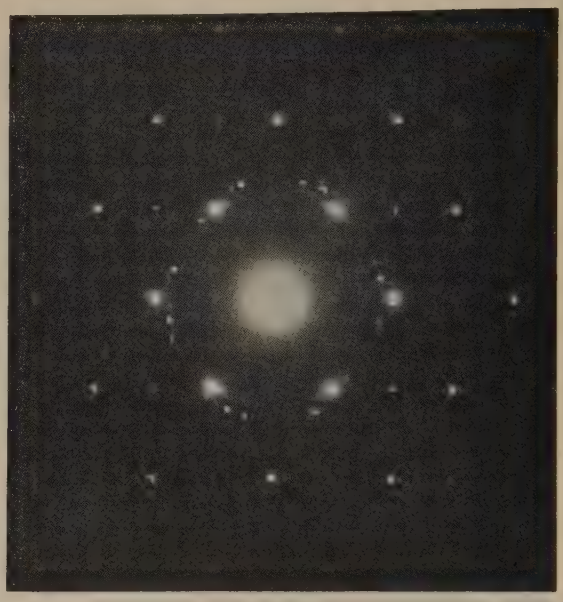


Abb. 7. Elektronenbeugungsdiagramm von einem Einkristall von Polyäthylen

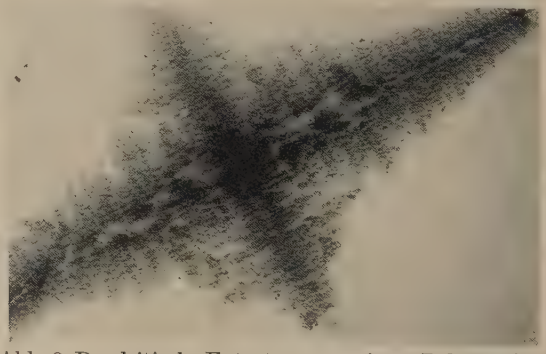


Abb. 8. Dendritische Entartung von einem Polyäthylen-Einkristall. Elektronenmikroskopisches Bild. 1900 ×

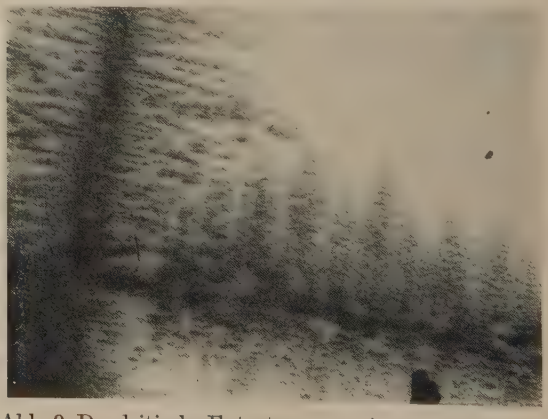


Abb. 9. Dendritische Entartung von einem Polyäthylen-Einkristall. Elektronenmikroskopisches Bild. 2115 ×

führen. Die Dendriten entstehen durch eine Art periodische Zwillingsbildung, die schon früher bei Paraffinen beobachtet wurde (3).

In der Abb. 10 sehen wir eine Stufe am Rande des Kristalls. Dies ist eine häufig vorkommende Erscheinung. Man kann sie so deuten, daß der Kristall durch einen Rekristallisationsprozeß vom Rande aus dicker wird, was auf eine nachträgliche Vergrößerung der Faltenlänge hinweist.

Abb. 10. Einkristall von Polyäthylen. Elektronenmikroskopisches Bild. 7500 ×

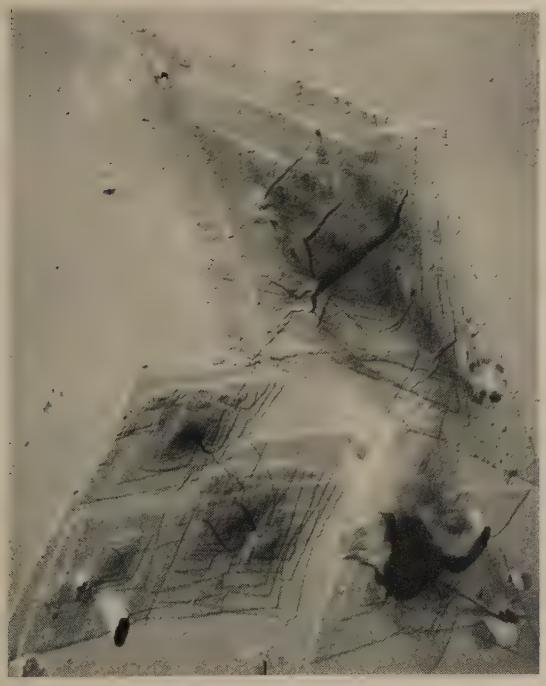


Abb. 11. Einkristalle von Polyäthylen. Elektronenmikroskopisches Bild. 3660 ×

In der Abb. 11 sieht man dicke faserige Gebilde in den Kristallen. Sie liegen meistens entlang der Richtung der kurzen Rautendiagonale, die nach dem Beugungsbild kristallographisch der *b*-Achse entspricht. Diese Gebilde scheinen aus aufgerollten oder gefalteten Lamellen zu entstehen. Man sieht auch, daß sich diese dicken Fasern verzweigen und allmählich Garben ähnlich werden. Es ist möglich, daß dies den Übergang zwischen den paraffinartigen Einkristallen und den faserigen Sphärolithen bildet. Falls solche Verdickung durch Verzweigungen zu echten

Abb. 12. Rißstelle an einer sphärolitischen Folie von Polyäthylen. Elektronenmikroskopisches Bild. 3750 ×

Sphärolithen führen würde, würde die kristallographische Orientierung in solche Sphärolithen dieselbe sein, wie es aus früheren Untersuchungen an Sphärolithen schon bekannt ist (*b*-Achse radial und *c*-Achse tangential). Faserige Strukturen sind auch bei Paraffinen bekannt, und es wurde bestätigt, daß solche Einheiten durch ein Aufrollen von den lamellenförmigen Kristallen zustande kommen (2). Bei den Paraffinen sollte das durch die Verzweigungen oder die Inhomogenität der Molekülläange verursacht werden, was auch für Polymere gültig sein könnte. Falls das so ist, könnte der Unterschied zwischen den Texturen des linearen Niederdruck- und verzweigten Hochdruck-

polyäthylens erklärt werden. Danach sollten die charakteristischen Garben und Sphärolithe im Hochdruckpolyäthylen wegen der häufigeren Verzweigungen im früheren Stadium des Kristallwachstums auftreten, und die Ausbildung von regelmäßigen Lamellen könnte in dieser Art zurückgedrängt werden.

Abb. 12 zeigt ein Durchleuchtungsbild von einer Folie, die in dem Polarisationsmikroskop sphärolithisch erscheint, wobei die Sphärolithe periodische Auslöschungsringe enthalten. Im allgemeinen waren diese Folien zu dick für die Durchleuchtungstechnik, aber bei Rißstellen konnte man doch Strukturen sichtbar machen. Wenn auch solche Stellen verzerrt sind, kann man doch periodisch sich windende Lamellenstrukturen erkennen. Das stimmt mit den entsprechenden Oberflächenabdrücken von Herrn *Fischer* überein.

Abb. 13. Ein besonderer Kristall von Polyäthylen. Lichtmikroskopisches Bild. 1200 ×

Jetzt werde ich zwei Bilder zeigen, die Kristalle von einem besonderen Präparat darstellen. In Abb. 13 (lichtoptisch) sieht man vier blattförmige Gebilde entlang den Rautendiagonalen. Das elektronenmikroskopische Bild (Abb. 14) zeigt, daß diese Kristalle aus Lamellen bestehen, die gegeneinander verdreht sind mit der Schraubenversetzung als Drehachse. Die Enveloppe der Ecken gibt die blattförmige Figur. Diese Art Baufehler sollte vom Gesichtspunkt der allgemeinen Versetzungstheorie von besonderem Interesse sein.

Das soeben erwähnte Präparat ist zweifellos ein Sonderfall. Aber wir haben Beweise dafür, daß solche Drehungen der Lamellen ziemlich oft vorkommen, wenn auch nicht in einer so regelmäßigen Folge wie in der Abb. 14. Dies kann man aus Interferenzeffekten ableiten. Ich habe schon erwähnt, daß bei normaler Aufnahmetechnik die Beugungsfähigkeit der Kristalle durch den Elektronenstrahl zerstört wird und darum es nicht möglich ist, die Kristalle in ihrem

Abb. 14. Ein Kristall wie in Abb. 12. Elektronenmikroskopisches Bild. 5250 ×

ursprünglichen Zustand abzubilden. Mit einer besonderen, wenn auch schwierigen Technik ist es uns doch gelungen (unter Mitwirkung von Herrn *Agar*) (3), Abbildungen von Kristallen zu erhalten, bei denen die Gitterordnung noch nicht zerstört war. Abb. 15 und 16 bringen zwei Beispiele. Wir sehen hier periodische Strukturen, Strich- und Punktgitter an Stellen, an denen sich zwei oder mehr Lamellen überlagern. (Diese Strukturen verschwinden sofort bei der üblichen Elektronenbeleuchtung). Hier handelt es sich um einen Moiréeffekt. Dieser entsteht durch eine wiederholte Beugung der Elektronen an zwei oder mehr sich überlagernden Gittern, falls diese Gitter voneinander etwas verschieden sind, entweder hinsichtlich der Parameter oder der Orientierung. In unserem Fall ent-

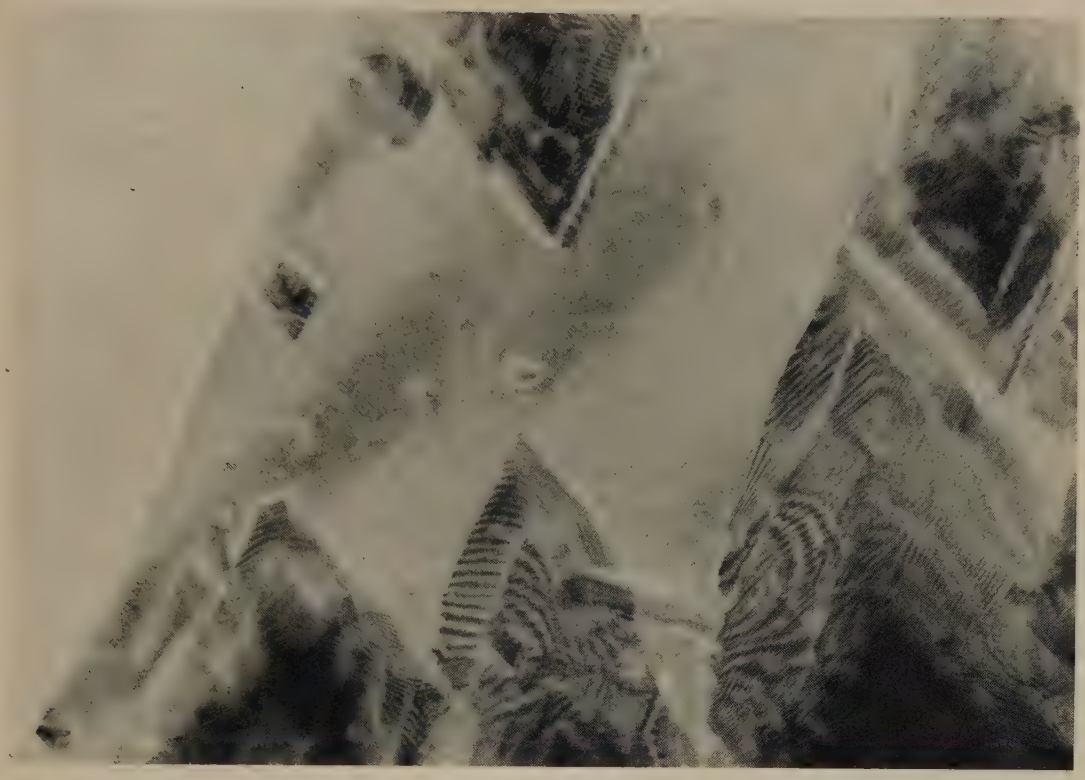


Abb. 15. Einkristall von Polyäthylen. Elektronenmikroskopisches Bild mit Moiréeffekt (gemeinsam mit *A. W. Agar* und *F. C. Frank*). 20000 ×

steht der Effekt meistens durch die Verschiedenheit der Orientierung, also durch eine gegenseitige Drehung der Lamellen. Die Interferenzerscheinung selbst ist eine interferenztheoretische Erweiterung des Noniuseffektes der geometrischen Optik, die dann entsteht, wenn man zum Beispiel durch zwei gegeneinander etwas gekreuzte Gewebe sieht. Es ist bekannt, daß man in solchen Fällen Überperioden sieht, die eine Vergrößerung des eigentlichen Gitters darstellen. In unseren Bildern reicht diese Vergrößerung aus, um die Gitterperiodizität in die Reichweite des Elektronenmikroskopes zu bringen. Danach sehen wir in den Abb. 15 und 16 eine Darstellung des Kristallgitters vom Polyäthylen, teilweise völlig aufgelöst (die Punkte in Abb. 16). Meistens sehen wir nur gewisse Netzebenen (die Striche in Abb. 15). Es sei hier nur eben erwähnt, daß dieselben Effekte auch durch Kontaktverzerrung der übereinanderliegenden, aber nicht ganz gleichen Gitter hervorgerufen werden können. Von einer ausführlicheren Diskussion muß abgesehen werden (siehe Referat 3).

Jetzt möchte ich zum Problem der Kettenfaltung zurückkehren. Wie schon Herr *Stuart* beschrieben hat, liegen die Ketten senkrecht zu der Lamellenfläche, und wir nehmen an, daß sie scharf und periodisch

Abb. 16. Ein Detail eines Kristalls wie in Abb. 14 (gemeinsam mit *A. W. Agar* und *F. C. Frank*). 105000 ×

gefaltet sein müssen. Als nächstes möchten wir die Richtung der Faltung bestimmen. Die rautenförmigen Lamellen sind seitlich von den {110} Ebenen begrenzt. Es ist nun logisch anzunehmen, daß im wachsenden Kristall die neu an die {110} Flächen sich anpassenden Moleküle diesen Flächen entlang falten werden. Es gibt aber vier solche Flächen, 110, $1\bar{1}0$, $\bar{1}10$ und $1\bar{1}0$, und nach dem eben Gesagten sollten dann die Moleküle in verschiedenen Teilen desselben Kristalls verschiedene Faltungsrichtungen besitzen. Dies würde den Kristall in vier Quadrate teilen. Die Bilder, die mit unserer besonderen Technik aufgenommen wurden, zeigen tatsächlich

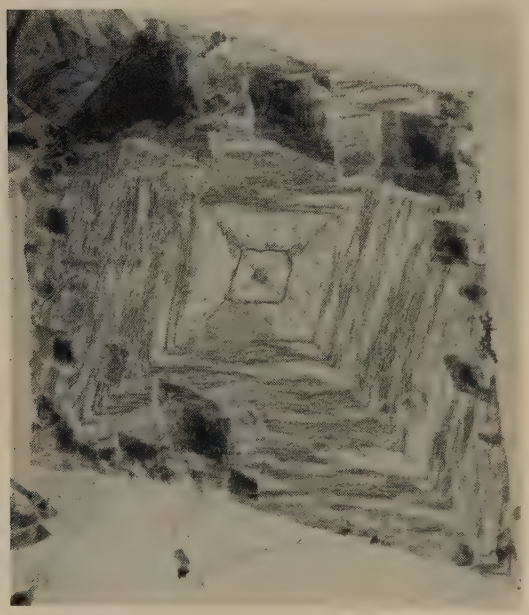


Abb. 17. Einkristall von Polyäthylen. Elektronenmikroskopisches Bild (gemeinsam mit *A. W. Agar* und *F. C. Frank*). 7500 ×

die Existenz so einer Quadrantenstruktur, wie das aus der Abb. 17 erkennbar ist. Der Effekt selbst ist teilweise durch Oberflächenwölbungen und teilweise durch Interferenzeffekte hervorgerufen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann. Die Existenz solcher Quadranten kann man durch mehrere andere Effekte, die hier nicht beschrieben werden können, beweisen. Diese Quadrantenbildung ist als eine weitere starke Stütze des Faltungsmodells zu betrachten.

Polyolefine

Wir haben Einkristalle auch aus isotaktischen Polyolefinen hergestellt. Abb. 18 zeigt einen quadratischen Einkristall von isotaktischem Poly-4-methyl-pentan-1. Hier sehen wir wieder Lamellen mit Schraubenversetzungen. Aus selektiven Elektronenbeugungsversuchen konnten wir [mit Herrn Prof. *Frank* und Herrn *O'Connor* (5)] schließen, daß die Moleküle wieder senkrecht zur Lamellenebene stehen, und auch, daß die Packung eine tetragonale Symmetrie besitzt, in Übereinstimmung mit der beobachteten Kristallform. Der erste Befund fordert wieder eine Kettenfaltung. Die Moleküle besitzen verhältnismäßig große Seitengruppen an jedem zweiten Kettenglied, und die Ketten selbst bilden Spiralen. Das Merkwürdige ist, daß augenscheinlich auch solche komplizierteren Ketten sich falten können.

Im nächsten Bild (Abb. 19) zeige ich eine interessante Kuriosität. Dies ist eine quadratische Lamelle von Poly-4-methyl-pentan-1, die am Rande viel dicker ist und in dieser Weise einen Kristall bildet, der einem Bilderrahmen ähnlich ist. Diese Gestalt wird teilweise durch die größere Anzahl der Schraubenversetzungen am Rande verursacht, aber die Regelmäßigkeit der Verdickung ist zur Zeit noch ungeklärt.

Unter einer anderen Herstellungsbedingung kristallisiert das Poly-4-methyl-pentan-1 mit der üblichen Fibrillenstruktur. Abb. 20 zeigt Reihen von aus Fibrillen bestehenden parallelen Garben. Mit Elektronenbeugung konnten wir beweisen, daß die Molekülketten senkrecht zu der Fibrillenachse liegen, also ähnlich wie bei den Polyamiden. Das erfordert wieder eine Faltung der Ketten. Wir haben also das überraschende Ergebnis, daß die langen Moleküle bei Lamellen wie bei Fibrillen immer entlang der kürzesten Kristalldimension liegen.

Wir haben auch einige Versuche mit isotaktischem Polypropylen ausgeführt. Bis jetzt haben wir noch keinen gut ausgebildeten Einzelkristall erhalten, aber wir konnten Lamellen erzeugen durch Schmelzen und Abkühlen von aus Lösung erhaltenen Sphärolithen. In diesem Fall wuchsen fächerartige Lamellen aus den elektronenoptisch undurchsichtigen Sphärolithen, wie es in Abb. 21 sichtbar ist. Wir konnten zeigen, daß die Moleküle auch hier senkrecht zu den Lamellen stehen, was wieder auf Kettenfaltung deutet. Im Gegensatz zu dem vorherigen Präparat ist hier diese Konfiguration aus der Schmelze entstanden.

Röntgenkleinwinkelstreuung

Diese Arbeiten wurden gemeinsam mit Herrn *O'Connor* ausgeführt (6). Wie Herr Prof.

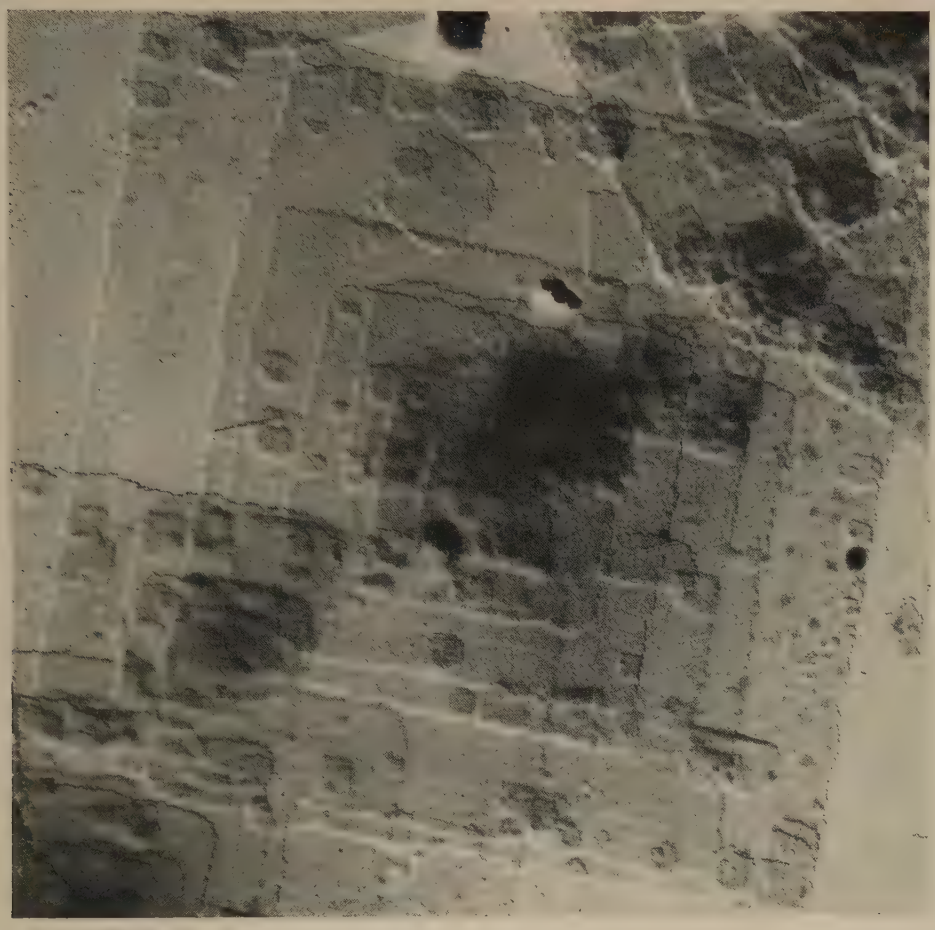


Abb. 18. Einkristall von isotaktischem Poly-4-methyl-pentan-1. Elektronenmikroskopisches Bild (gemeinsam mit *F. C. Frank* und *A. O'Connor*). 8300 ×

Abb. 19. Ein besonderer Kristall von isotaktischem Poly-4-methyl-pentan-1. Elektronenmikroskopisches Bild (gemeinsam mit *F. C. Frank* und *A. O'Connor*). 1300 ×

Stuart schon erwähnt hat, konnten wir beim Polyäthylen die Lamellendicke, also auch die Faltenlänge, mit gut ausgeprägten Kleinwinkelreflexen identifizieren. Die Existenz von vier Ordnungen weist auf eine gute Regelmäßigkeit, tatsächlich auf eine noch bessere Ordnung, als sich aus den elektronenmikroskopischen Bildern schließen läßt. Wir fanden unter anderem, daß die große Periode, also die Faltenlänge, sich mit der Kristallisationstemperatur ändert. Bei höheren Kristallisationstemperaturen entstanden längere Perioden. Abb. 22 zeigt das Ergebnis einer Versuchsserie mit Xylol als Lösungsmittel.

Einige Diskussionsbemerkungen

Der Verlauf der Kurve in Abb. 22 weist darauf hin, daß die Faltenlänge von der kritischen Keimgröße bestimmt ist; denn wie bekannt, steigt die Größe des kritischen Keimes mit der Erhöhung der Temperatur.

Danach könnten wir den Vorgang uns so vorstellen, daß die Falte den kleinsten stabilen Kristallkeim darstellt, daß also der Keim durch eine Art intramolekularer Kristallisation entsteht. Das würde der Faltenlänge eine untere Grenze setzen, aber es läßt die Gleichheit der Falten im Kristall unerklärt. Die Temperaturabhängigkeit in Abb. 22 läßt sich mit irgendeinem kinetischen Modell für die Faltenbildung nicht erklären.

Als nächstes könnte man fragen, wie diese neuen Funde unsere Vorstellung von der Textur eines aus der Schmelze kristallisierten Hochpolymeren beeinflussen. Unsere Beobachtungen am Polypropylen weisen darauf hin, daß die Kristallisation aus der Schmelze grundsätzlich ähnliche Texturen liefert, Texturen mit gefalteten Ketten. Die Präparationsbedingungen waren aber zu speziell, um allgemeine Schlüsse zu erlauben. Die La-

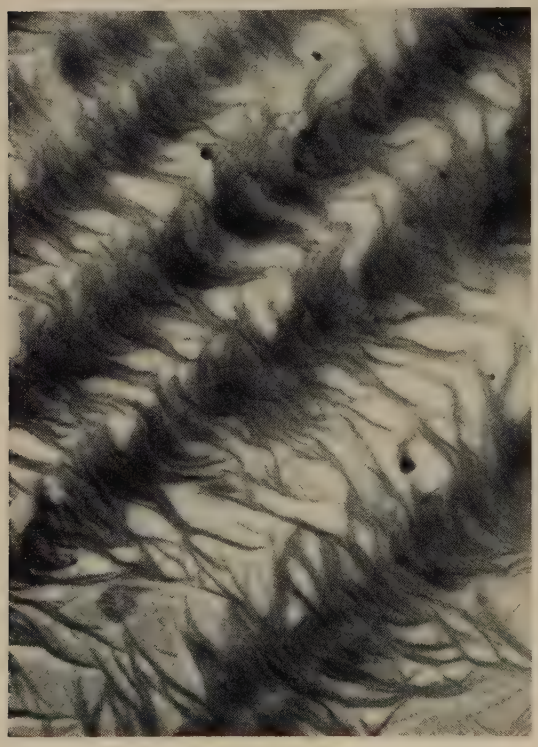


Abb. 20. Fibrille von Poly-4-methyl-pentan-1. Elektronenmikroskopisches Bild (gemeinsam mit *F. C. Frank* und *A. O'Connor*). 6000 ×

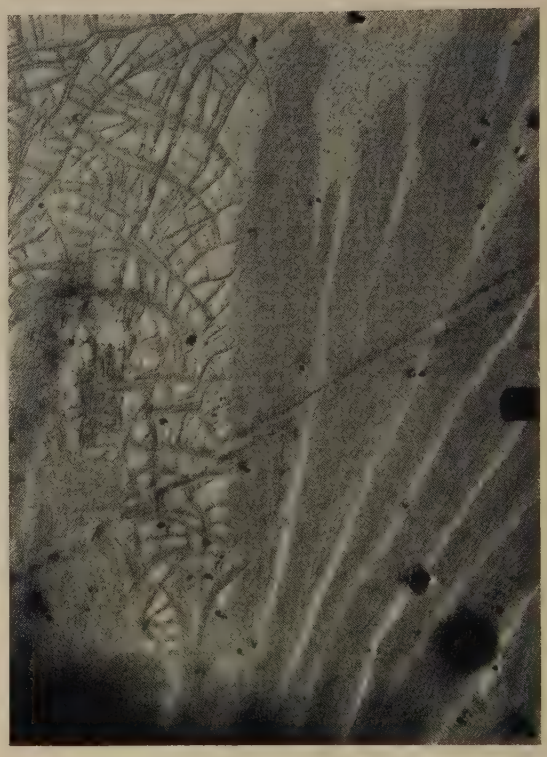


Abb. 21. Kristallamellen von isotaktischem Polypropylen. Elektronenmikroskopisches Bild. 6000 ×

Die neuen Resultate an Einkristallen von Polyäthylen enthüllten eine bisher nicht geahnte Ähnlichkeit zwischen Paraffinen und Polymeren. Die Paraffine bilden ähnliche Kristallamellen, aber hier wird die Lamellendicke durch die Kettenlänge bestimmt. Es scheint also wahrscheinlich, daß, wenn man Paraffine mit genügend langen Ketten synthetisieren könnte, in dem Kristall die Ketten bei einer gewissen Länge nicht mehr gerade bleiben würden, sondern daß sie, wie beim Polyäthylen, Falten bilden würden, wobei die Morphologie des Kristalls unverändert bleibt. Danach würde die Lamellendicke nicht mehr die Länge des Moleküls, sondern die Länge der Falte darstellen.

mellenstrukturen, die Herr *Fischer* in sphärolithischem Material beobachtet hat, weisen wieder auf eine Ähnlichkeit mit den aus der Lösung erhaltenen Einkristallen. Bisher gibt es also keinen entscheidenden Hinweis auf einen grundsätzlichen Unterschied zwischen Kristallisation aus verdünnten Lösungen und aus der Schmelze. Doch wir wissen, daß das aus der Schmelze kristallisierte Material amorphe oder in jedem Fall weniger geordnete Bereiche besitzt, was nicht ohne weiteres aus unseren Beobachtungen an Einkristallen folgt. Weiterhin kann man es sich schwer vorstellen, wie aus der Unordnung in der Schmelze die Moleküle eine regelmäßig gefaltete Konfiguration formen

können. Jedenfalls ist der Beweis, daß das aus der Schmelze kristallisierte Material aus gefalteten Molekülen besteht, noch nicht eindeutig. Anderseits aber haben wir keinen entscheidenden Beweis für eine vollständige Unordnung in der Schmelze. In diesem Zustand unseres Wissens würde eine eingehendere Diskussion dieses wichtigen Problems nicht sehr nützlich sein.

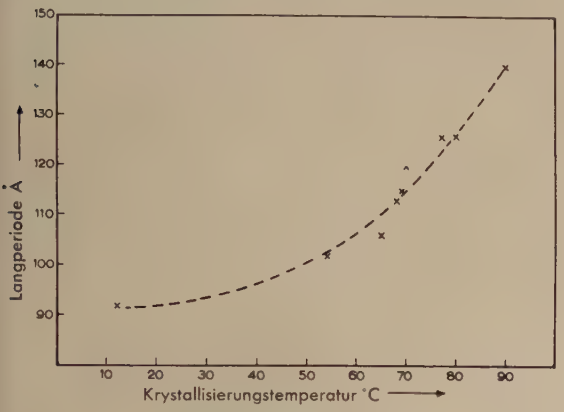


Abb. 22. Vgl. Text

Ich möchte noch die Bemerkungen der Herren Prof. *Astbury* und *Bernal* auf der soeben stattgefundenen Diskussionstagung der Faraday Society in Leeds erwähnen. Danach sollte die Kettenfaltung ein grundsätzliches Phänomen darstellen, auch bei den Naturstoffen. Es sollte mehrere Beweise für eine Faltung geben, und weiterhin sollte die Faltung eine wichtige Stufe sein zu der Bildung der komplizierteren Konfigurationen, die in den biologischen Stoffen vorkommen.

Schließlich möchte ich eine theoretische Erklärung der Faltung, die von Herrn *Frank* (Universität Bristol) stammt, zitieren. Diese beruht auf der Annahme, daß eine Kette im Kristall als ein starrer Rotator angesehen werden kann. Wenn sich jetzt diese Kette in der Mitte faltet, und wenn man annimmt, daß die zwei Hälften unabhängig rotieren, dann kann man beweisen, daß die Zustandssumme der gefalteten Konfiguration größer werden kann als die des gestreckten Zustandes, falls die Kette aus genügend vielen Gliedern besteht. Das bedeutet, daß bei einer genügend großen Kettenlänge die gefaltete Konfiguration im Kristall stabiler wird.

Schrifttum

1. *Keller*, A., Phil. Mag. **21**, 1171 (1957).
2. *Rhodes, F. H., C. W. Mason* und *W. R. Sutton*, Ind. Eng. Chem. **19**, 935 (1927); *Edwards, R. T.*, Ind. Eng. Chem. **49**, 750 (1957).
3. *Agar, A. W., F. C. Frank* und *A. Keller*, Phil. Mag. **4**, 32 (1959).
4. *Keller, A.* und *A. O'Connor*, Disc. Faraday Soc. **25**, 114 (1958).
5. *Frank, F. C., A. Keller* und *A. O'Connor*, Phil. Mag. **4**, 200 (1959).
6. *Keller, A.* und *A. O'Connor*, Nature **180**, 1289 (1957).

Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde, Technische Hochschule Aachen

Schmelzen und Kristallisieren des 4,6-Polyurethans nach röntgenographischen Messungen[1])

Von H. G. Kilian und E. Jenckel

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1959)

Aus Messungen des Brechungsindex von *Jenckel* und *Dörffurt* (1) sowie aus Messungen von Abkühl- und Erhitzungskurven von *Jenckel* und *Wilsing* (2) war bekannt, daß das Kristallisieren oder Schmelzen vom Polyurethan in einem Temperaturintervall abläuft, daß die Probe nur teilweise kristallisiert und daß die thermische Vorgeschichte von großer Bedeutung ist. Dieses für Hochmolekulare typische Verhalten, das sicher eine Folge der Kinetik des im Vergleich zu linearen Polymerisaten komplizierten Grundmoleküls ist, war der Anlaß zu der nachstehenden, röntgenographischen Untersuchung.

A. Die Struktur des Polyurethans

Nach *Brill* (3), *Zahn* und *Winter* (4) und *Borchert* (5) hat das Polyurethan eine trikline Gitterzelle, deren Modell Abb. 1 zeigt. Diese Zelle baut sich aus „Rostebenen" auf, in denen *H*-Brücken in regelmäßigen Abständen die Nachbarmoleküle verbinden. Die H-Brücken sind in der Abb. 1 durch gestrichelte Linien charakterisiert (die Rostebenen liegen also *in* der Bildebene). Die Rostebenen schichten sich hintereinander zum räumli-

[1]) Wegen genauerer und ausführlich gebrachter Einzelheiten muß auf eine Veröffentlichung verwiesen werden, welche im Rahmen der Bunsentagung 1959 erfolgte.

chen Gitter auf. Der Zusammenhalt des Gitters senkrecht zu den Rostebenen wird durch *van der Waals*-Kräfte bewirkt, wobei unter dem Begriff der *van der Waals*-Bindung alle Bindungstypen außer der H-Brücke und der Hauptvalenz zusammengefaßt sind. Das Gitter ist vom Typ eines Schichtgitters, welches vollkommen anisotrop ist. In Richtung der Ketten (*b*-Achse) liegen Hauptvalenzen, während „lateral" zwischen den Ketten in den Rostebenen H-Brücken (*a*-Achse), zwischen den Rostebenen *van der Waals*-Bindungen (*c*-Achse) wirken.

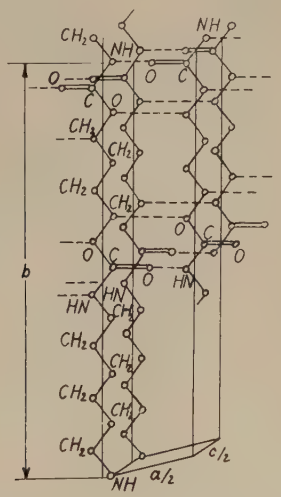


Abb. 1. Modell der Gitterzelle des Polyurethans

Natürlich muß man auch in den Rostebenen mit *van der Waals*-Bindungen neben den H-Brücken rechnen. Die H-Brücken scheinen aber als die stärkeren der beiden Bindungen in den Rostebenen das physikalische Verhalten zu bestimmen.

Das Kettenmolekül muß zum Einbau in die *vollkommene* Gitterzelle[2]) in die gestreckte, unverdrillte Form gebracht werden. Die Nachbarmoleküle müssen in ganz bestimmter Weise zueinander liegen, damit sich die H-Brücken ausbilden können.

B. Zur Definition der Kristallisationsgrade

Die Abb. 2 zeigt das Beugungsbild einer hochgetemperten[3]), maximal kristallisierten Polyurethanprobe. Es wurde zur Bestimmung der kristallisierten Anteile die Aufspaltung des Diagramms in einen Intensitätsanteil, der von den kristallisierten Bereichen abgebeugt wurde (schraffierte Fläche in der Abb. 2), und einen „amorphen" Anteil in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise vorgenommen. Als Anhaltspunkte für die Einzeichnung des amorphen Buckels hat man die Lage des Maximums dieser Flüssigkeitsinterferenz und deren Halbwertsbreite, welche man beide für die jeweilige Untersuchungstemperatur durch lineare Extrapola-

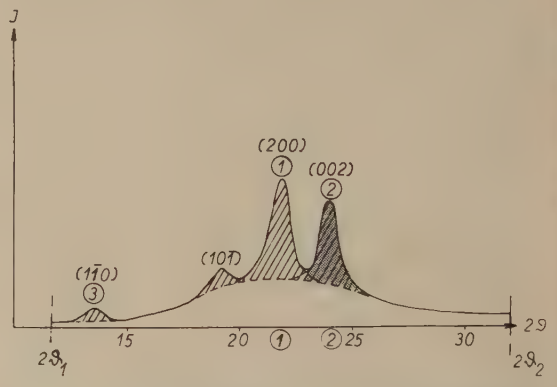


Abb. 2. Das Beugungsbild einer hochgetemperten, maximal kristallisierten Polyurethanprobe (Cu-K$_\alpha$-Strahlung) mit der Indizierung der Kristallinterferenzen (1) H-Brück, (2) *von der Waals*-Interferenz

tion zwischen dem Beugungsdiagramm der Schmelze (195° C) und dem der abgeschreckten vollkommen amorphen Probe (—20° C) ermittelt. Der untersuchte Winkelbereich muß außerdem so groß gewählt werden, damit unabhängig von der Kristallinität der Probe die Gesamtintensität konstant ist. Es darf sich also bei verschieden kristallisierten Proben nur die Winkelverteilung der Intensität, d. h. die Aufteilung der Intensität in den kristallinen und amorphen Anteil ändern. Es wurden die Kristallisationsgrade α, α_H und α_V, wie folgt, definiert:

a) Der *integrale* Kristallisationsgrad α

$$\alpha = \frac{\int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I_c \, d\vartheta}{I} \qquad \bar{I} = \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I \, d\vartheta \qquad [1]$$

bildet das Verhältnis der gesamten kristallinen Intensität (schraffierte Fläche in Abb. 2) zur Gesamtintensität.

[2]) Es zeigt sich, daß die Hochpolymeren, wenn sie bei niedriger Temperatur, d. h. weit unterhalb des Schmelzendes kristallisieren, die Gitterordnung nur *unvollständig* herstellen können. Beim Teflon baut sich in diesem Fall z. B. ein pseudohexagonales Gitter, d. h. eine hexagonale Struktur ohne gittermäßige Ordnung in Richtung der Molekülängsachsen auf (8).

[3]) Die Probe war sukzessive von 175° C aufwärts mit vier Grad Temperaturunterschied bis 187° C jeweils mindestens 12 h im Vakuum getempert worden.

b) Der *partielle* Kristallisationsgrad α_H der H-*Brücken*

$$\alpha_H = \frac{1}{I} \int_{(200)} I_c \, d\vartheta \qquad [2]$$

bildet den Quotienten aus der Intensität unter der (200)-Interferenz zur Gesamtintensität. Die (200)-Interferenz ist dem H-Brückenabstand zugeordnet; sie liegt getrennt von der (002)-Interferenz der *van der Waals*-Abstände bei kleineren Winkeln $2\,\vartheta$, weil der H-Brückenabstand (Netzebenenabstand $d = 4{,}02$ Å) größer als der *van der Waals*-Abstand ist ($d = 3{,}68$ Å).

c) Entsprechend wird der *partielle* Kristallisationsgrad α_V der *van der Waals-Bindungen* durch

$$\alpha_V = \frac{1}{I} \int_{(002)} I_c \, d\vartheta \qquad [3]$$

definiert.

Die beiden letzten Definitionen haben durchaus ihren Sinn, da sich das thermische Verhalten in den beiden lateralen Gitterrichtungen unterscheidet.

C. Meßergebnisse

Wir möchten zwei Extremfälle behandeln: 1. Das Aufschmelzen einer hochgetemperten, maximal kristallisierten Probe, weil hier der *reine Schmelzvorgang ohne* Kristallisation verfolgt werden kann, und 2. das Kristallisieren bei verschiedenen Temperaturen von einer in den Glaszustand *ohne* jede Kristallisation abgeschreckten Polyurethanprobe, weil hier, wenn bei Zimmertemperatur gemessen wird, nur *die Kristallisation* die Probe verändert.

C_1 *Das Aufschmelzen einer hochgetemperten, maximal kristallisierten Polyurethanprobe*

Die Abb. 3 läßt deutlich die Veränderungen im Beugungsdiagramm einer hochgetemperten Probe beim sukzessiven Aufheizen erkennen.

Man erkennt, daß die Intensität der *van der Waals*-Interferenz kontinuierlich mit steigender Temperatur abnimmt, während die H-Brückeninterferenz noch bei 160° C unverändert ist, wie schon von *Jenckel* und *Dörffurt* (1) beobachtet wurde. Abb. 4 zeigt eine entsprechend kontinuierliche Abnahme des integralen Kristallisationsgrades α als Funktion der Temperatur.

Der Kurvenverlauf ähnelt dem der Refraktometer- oder Dilatometerkurven. Naturgemäß ist die Krümmung in der Kurve des integralen Kristallisationsgrades α größer als in den entsprechenden Kurven etwa der Refraktometermessung, da in der integralen Messung der Brechungsindex über die gesamte Probe, also den amorphen (etwa 70%) und den kristallinen (entsprechend etwa 30%) Anteil gemittelt wird, während röntgenographisch nur der kristalline Anteil erfaßt werden kann.

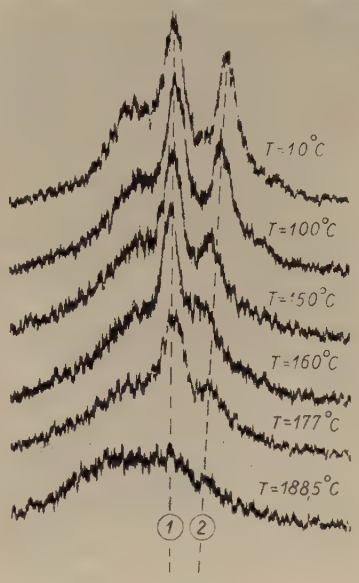


Abb. 3. Die Beugungsbilder einer hochgetemperten Polyurethanprobe bei den angegebenen Temperaturen. (1) H-Brücken, (2) *van der Waals*-Interferenz

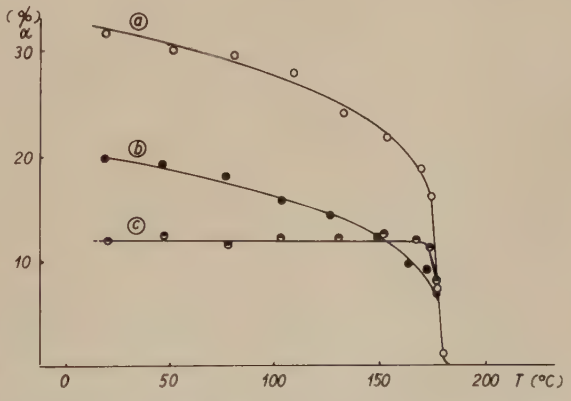


Abb. 4. Die Kristallisationsgrade α, α_V und α_H einer hochgetemperten Polyurethanprobe beim sukzessiven Aufheizen. α: Kurve *a*; α_H: Kurve *c*; α_V: Kurve *b*

Die partiellen Kristallisationsgrade zeigen, daß sich das thermische Verhalten, wie es durch den integralen Kristallisationsgrad α wiedergegeben wird, aus der Überlagerung

des unterschiedlichen Verhaltens in den beiden lateralen Gitterrichtungen ergibt. So bleibt der partielle Kristallisationsgrad α_H bis etwa 20° C unterhalb des Schmelzendes (189° C) konstant, um erst in diesen letzten 20° C, ab 187° C dann sehr schnell auf Null zu sinken (Abb. 4, Kurve *c*), während das partielle α_V kontinuierlich mit zunehmender Krümmung bei steigender Temperatur abnimmt. In

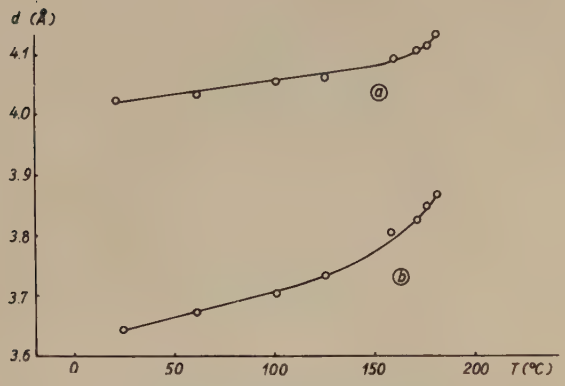


Abb. 5. Die Netzebenenabstände der (200)- und (002)-Ebenen (Kurve *a* bzw. *b*) als Funktion der Temperatur

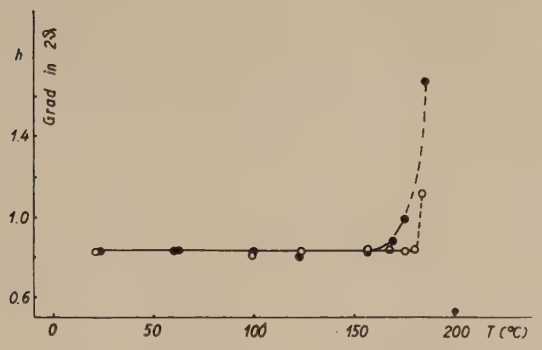


Abb. 6. Die Halbwertsbreiten der (200)- und (002)-Interferenzen einer hochgetemperten Polyurethanprobe beim sukzessiven Aufheizen. (002): ●; (200): ○

Richtung der H-Brücken (in den Rostebenen) verhält sich der Kristall nahezu wie ein niedrigmolekularer Stoff, in Richtung der *van der Waals*-Bindungen „schmilzt" das Gitter kontinuierlich auf. Die Anisotropie des Gitters kommt in diesem unterschiedlichen Verhalten in den beiden lateralen Richtungen deutlich zum Ausdruck, sicher auch deshalb, weil die Unterschiede der Bindungskräfte durch kooperative Verstärkung der Bindungen vergrößert werden.

Die Anisotropie des Gitters wirkt sich weiter in den folgenden Eigenschaften aus:

Der thermische Ausdehnungskoeffizient der H-Brückenabstände ist kleiner als der der *van der Waals*-Abstände (Abb. 5). Eine nichtlineare Gitteraufweitung tritt bei den *van der Waals*-Bindungen bei tieferer Temperatur als bei den H-Brücken auf.

Abb. 6 läßt erkennen, daß die Halbwertsbreite der (002)-Interferenz der *van der Waals*-Abstände etwa ab 150° C zunimmt, die (200)-Interferenz dagegen bleibt praktisch unverändert.

C_2 *Das Kristallisieren einer abgeschreckten Polyurethanprobe*

Die Proben wurden von 220° C (etwa 30° C oberhalb des Schmelzendes) in einer Eis-Methanolmischung von —25° C abgeschreckt und geröntgt. Es zeigte sich bei —25° C nur

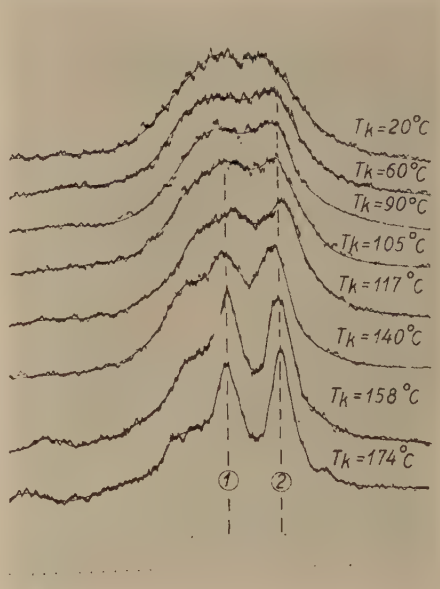


Abb. 7. Die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Beugungsbilder einer abgeschreckten Polyurethanprobe, die auf die angegebenen Temperaturen 1,5 h erhitzt worden war. (1) H-Brücken, (2) *van der Waals*-Interferenz

ein amorpher Buckel, der Zustand der Schmelze war also *ohne* jede Kristallisation eingefroren. Im weiteren Verlauf der Experimente wurde nun die Kristallisation einer solchen Probe beim sukzessiven Erhitzen beobachtet. Kühlt man nach der Kristallisation bei einer bestimmten Temperatur wieder auf Zimmertemperatur ab, so erhält man Beugungsbilder, wie sie in der Abb. 7 gezeigt sind.

Bis 100° C bildet sich *nur* die *van der Waals*-Interferenz aus, welche intensitätsschwach und stark verbreitert ist. Erst oberhalb 100° C wächst in zunehmendem Maße die (200)-Interferenz der H-Brücken aus dem amorphen Buckel.

Der integrale Kristallisationsgrad α (Abb. 7) ändert sich „stufenweise". Bis 100° C bilden sich nur *van der Waals*-Abstände aus. Es bildet sich offenbar ein pseudohexagonales Gitter[4]) aus, da außer der (200)- auch die $(1\bar{1}0)$-Interferenz (siehe Abb. 2) fehlt, welche eine gittermäßige Ordnung in Richtung der Moleküllängsachsen voraussetzt. Erst oberhalb 100° C treten die monokline (200)- und in derselben Weise die $(1\bar{1}0)$-Interferenzen auf.

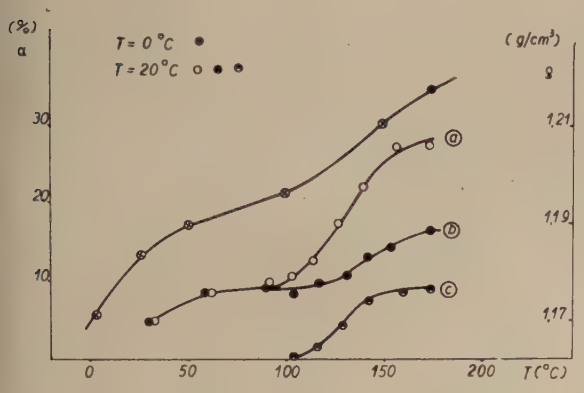


Abb. 8. Die Kristallisationsgrade α, α_V und α_H einer abgeschreckten bei verschiedenen Temperaturen kristallisierten Polyurethanprobe (integraler Kristallisationsgrad Kurve *a*, α_V: Kurve *b*, α_H: Kurve *c*,) bei Zimmertemperatur gemessen. Die Kurve mit den gekreuzten Punkten ist die von *Brenschede* bei 0° C von einer abgeschreckten, bei verschiedenen Temperaturen kristallisierten Polyurethanprobe aufgenommene Dichtekurve

Das Gitter geht aus der pseudohexagonalen Struktur in die trikline über, bei gleichzeitiger Kristallisation, wie man aus Abb. 8 entnehmen kann. Der Beitrag zum integralen α oberhalb 100° C wird wesentlich vom partiellen α_H geliefert.

In Abb. 8 ist außerdem die von *Brenschede* (6) von einer abgeschreckten bei verschiedenen Temperaturen getemperten Polyurethanprobe bei 0° C gemessene Dichtekurve eingezeichnet. Auch hier findet sich eine stufenweise Kristallisation, die aus den gleichen Gründen wie weiter oben angeführt weniger ausgeprägt ist als im integralen Kristallisationsgrad α.

Das Gitter der pseudohexagonalen Struktur unterhalb 100° C ist nach Abb. 9 aufgeweitet. Die Moleküle nähern sich mit steigender Temperatur hier nur geringfügig. Die stärkere Annäherung in den *van der Waals*-Abständen oberhalb 100° C ist einmal eine Folge der Kristallumwandlung aus dem pseudohexagonalen Gitter in das der triklinen Struktur, zum anderen aber auch die Folge einer laufenden Verbesserung der Gitterordnung, wie man auch aus der Abnahme der H-Brückenabstände schließen muß (Kurve 6).

Die Halbwertsbreiten ändern sich merklich erst ab 140° C (Abb. 10).

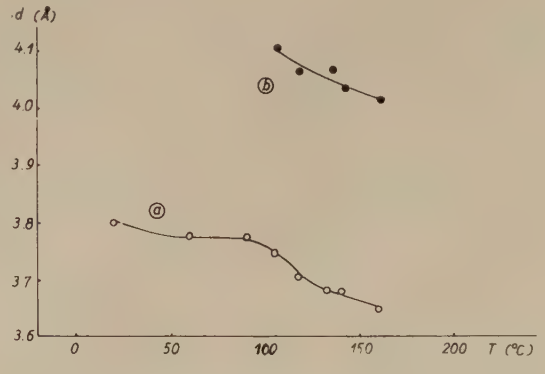


Abb. 9. Die Netzebenenabstände einer abgeschreckten Polyurethanprobe bei Zimmertemperatur als Funktion der Kristallisationstemperatur [*van der Waals*-Abstände Kurve (*a*), H-Brücken: Kurve (*b*)]

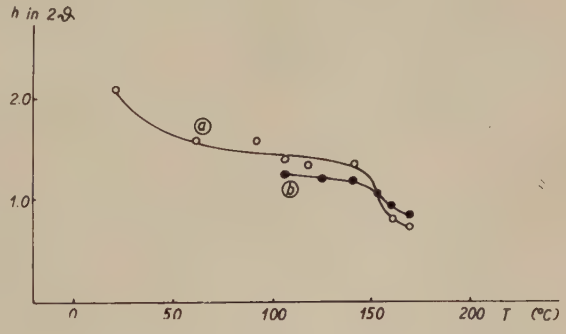


Abb. 10. Die Halbwertsbreiten der (200)- und (002)-Interferenzen (Kurve *b* resp. Kurve *a*) einer abgeschreckten, bei verschiedenen Temperaturen kristallisierten Polyurethanprobe bei Zimmertemperatur

D. Diskussion der Versuchsergebnisse

D_1 *Das Aufschmelzen einer hochgetemperten, maximal kristallisierten Polyurethanprobe*

Der Unterschied in den Bindungskräften zwischen den H-Brücken und den *van der Waals*-Bindungen, der durch kooperative Wechselwirkung verstärkt wird, begründet das verschiedene Verhalten in den lateralen Gitterrichtungen beim Aufheizen einer

[4]) Es scheint vernünftig zu sein, eine *dichteste* Packung der Moleküle anzunehmen, die hexagonale Anordnung der Ketten verlangt.

hochgetemperten Probe. Wir möchten annehmen, daß es sich bis etwa 20° C unterhalb des Schmelzendes um elastische Gitterschwingungen handelt – also Schwingungen der Gitterelemente um ihre Ruhelagen. Die starke Kopplung zu den Gitternachbarn (z. B. Hauptvalenzen in der *b*-Richtung, H-Brücken in der *a*-Richtung des Gitters) läßt elastische Gitterwellen entstehen (wegen ihrer thermischen Anregung auch Wärmewellen genannt). Dabei werden wegen der relativ schwachen Bindung der *van der Waals*-Abstände die Amplituden in dieser Richtung so groß, daß die Intensität der (002)-Interferenz mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt, und daß schließlich ab etwa 150° C eine Linienverbreiterung einsetzt. Dieses Verhalten läßt sich prinzipiell aus der *Born*schen Theorie der elastischen Gitterschwingungen verstehen (7).

Eine wesentliche Eigenschaft, welche die Konzeption von elastischen Gitterschwingungen nahelegt, ist der *reversible* Charakter der thermischen Veränderungen. Man erhält bei einer getemperten Probe, solange man unter der Temperatur der Wärmebehandlung bleibt, einen der jeweiligen Temperatur zugeordneten, reproduzierbaren Zustand der Probe, ganz gleich auf welchem Wege und auf welche Art man die Temperatur einstellt. Die Probe, d. h. der Kristall, befindet sich nach Temperaturangleich im *thermischen* Gleichgewicht[5]).

Die eindimensionale Auswirkung der thermischen Störung besonders in Richtung der *van der Waals*-Bindungen ist eine Folge der anisotropen Bauart des Gitters. Die *H*-Brükken lassen nur kleine Amplituden der thermischen Schwingungen der Gitterelemente in den Rostebenen zu, die keine Änderung in der Intensität der (200)-Interferenz bis etwa 20–10° C unterhalb des Schmelzendes nachweisen lassen. Diese thermische Beständigkeit der Rostebenen verleiht dem Gitter auch *zwischen* den Rostebenen einen besonderen Halt, so daß es zu großen thermischen Störungen in dieser Richtung (Richtung der *van der Waals*-Bindungen) kommen kann, die ohne diese übertragene Wirkung der Rostebenen vielleicht schon zum Zerfall der Gitterordnung führen würden.

[5]) Je nach der Vorbehandlung, so lange man unterhalb der Kristallisationstemperatur bleibt, wird dieses Gleichgewicht in Kristallen verschiedener Qualität angenommen, d. h. man hat Gleichgewicht im *Kristall* nur in bezug auf die thermischen Schwingungen. Das Kristallisationsgleichgewicht ist nicht erreicht.

Das vollständige Aufschmelzen von Gitterbereichen[6]) findet erst in den letzten 20–15° C unterhalb des Schmelzendes statt[7]).

D_2 *Das Kristallisieren einer abgeschreckten Polyurethanprobe*

In der ohne jede Kristallisation abgeschreckten Polyurethanprobe ist die „Unordnung" der Schmelze eingefroren. Die Moleküle sind verknäult. Die erste „Stufe" der Kristallisation zwischen 0 und 100° C besteht darin, daß oberhalb der Einfriertemperatur[8]) infolge der einsetzenden Beweglichkeit sich Teile der Moleküle strecken können, die in einer dichtesten Stäbchenpackung kristallisieren. Die Moleküle sind aber noch innerlich unregelmäßig verdrillt. Außerdem liegen sie in Richtung der Kettenachse in statistischer Unordnung. Zur Ausbildung der vollkommenen Gitterzelle müssen die benachbarten Moleküle nicht nur parallel liegen, sondern sie müssen sich in bezug auf die Längsachse so ordnen, daß sich die H-Brücken ausbilden können. Eine gittermäßige Ordnung besteht demnach nur in den lateralen Richtungen. Bei dichtester Packung der Moleküle ist die Struktur pseudohexagonal.

Da das innerlich verdrillte Molekül einen größeren effektiven Querschnitt besitzt als das gestreckte, unverdrillte Molekül, muß das „Pseudogitter" – wie wir es kurz nennen wollen – gegenüber dem gutausgebildeten Gitter aufgeweitet sein, wie es in der Tat beobachtet wird (Abb. 9).

Es entstehen zunächst kleine und schlecht geordnete Kristallbereiche (siehe Fußnote Seite 26), die zwischen 60 und 100° C nicht mehr wachsen. Welche Gründe kann man für die Verzögerung der Kristallisation und des Kristallwachstums bis 100° C anführen? Nachdem sich die Moleküle in den Pseudokristall eingelagert haben, kann man annehmen, daß die thermische Energie unterhalb 100° C nicht ausreicht, die Ketten so beweglich zu halten, um die Verdrillungen aufzuheben und Translationen der im Kristall liegenden Kettenteile zu ermöglichen. Aus diesem Grunde kann sich unterhalb 100° C nur ein Pseudokristall bilden. Die nur

[6]) Zum Aufschmelzen solcher „Bereiche" muß in *beiden* lateralen Gitterrichtungen die gittermäßige Ordnung aufgelöst werden.

[7]) Wegen genauer Einzelheiten verweisen wir auf eine beabsichtigte Veröffentlichung im Rahmen der Bunsentagung 1959.

[8]) Nach *Dörffurt* (1) liegt diese Einfriertemperatur bei etwa 0° C.

geringe Zunahme des Kristallisationsgrades zwischen 60 und 100° C (Abb. 8) kann darauf zurückzuführen sein, daß im Amorphen Behinderungen auftreten. Man sollte annehmen, daß sich im Amorphen statistisch verteilt liegende innere und äußere *H*-Brücken ausgebildet haben, wie auch *Jenckel* und *Dörffurt* (1) angenommen haben. Diese H-Brücken verhindern die weitere Ausbildung von Kristallen und das Wachstum schon gebildeter Kristallbereiche, weil sie wahrscheinlich unterhalb 100° C thermisch nicht zu sprengen sind.

Oberhalb 100° C nun kann das Molekül mehr und mehr die Verdrillungen aufheben und sich in die zur Ausbildung der H-Brücken notwendige Position zu den benachbarten Ketten bringen. Der Pseudokristall wandelt sich um und geht in eine dreidimensionale Gitterordnung über, die im Falle des Polyurethans eine trikline Zelle besitzt.

Hier beobachtet man Vorgänge, die allgemein bei kristallisierenden Hochmolekularen beobachtet werden:

A. Die Kristallisation findet in einem Temperaturintervall statt.

B. Es findet bei der Kristallisation bei niedrigen Temperaturen zunächst nur laterale Kristallisation statt, die zu einer nur zweidimensionalen Gitterordnung, dem Pseudokristall, führt. Die „intramolekulare" Ordnung der Moleküle ist statistisch unregelmäßig (Verdrillungen). In Richtung der Molekülläng sachsen liegen die Moleküle zu ihren Nachbarn in statistischer Unordnung, so daß in dieser Richtung auch bei hergestellter intramolekularer Ordnung (im Falle des Polyurethans das unverdrillte gestreckte Molekül) keine Gitterordnung vorliegen würde. Das Gitter ist gegenüber den Molekülabständen in der vollkommenen Zelle aufgeweitet und stark gestört. Störungen entstehen zwangsläufig als Folge der intermolekularen Unordnung der Ketten.

C. Erst mit der Herstellung der intramolekularen Ordnung der Ketten geht der Kristall bei höheren Temperaturen in eine dreidimensionale Gitterordnung mit vollkommener Gitterzelle über. Es findet weitere Kristallisation statt bei laufender Aufbesserung der Kristallqualität und weiterem Kristallwachstum (vgl. Fußnote Seite 26).

Ein solches Kristallisationsverhalten haben wir z. B. beim Teflon beobachten können (8). Die Struktur der abgeschreckten Probe ist pseudohexagonal. Sie geht erst durch Einstellung einer Spirale etwa 180° C oberhalb der Temperatur der ersten Nachkristallisation (100° C) in die vollkommene, hexagonale Struktur über.

Zusammenfassung

Röntgenographisch wurde das Schmelzen einer hochgetemperten, maximal kristallisierten Polyurethanprobe beobachtet. Es wurde erkannt, daß das integrale Verhalten sich aus zwei unterschiedlichen Vorgängen in den lateralen Gitterrichtungen zusammensetzt, dem kontinuierlichen „Schmelzen" der *van-der-Waals*-Bindungen und dem relativ scharfen Schmelzen der H-Brücken. Als Ursache für die mit steigender Temperatur kontinuierlich abnehmende Intensität der *van-der-Waals*-Interferenz einschließlich der bei hohen Temperaturen auftretenden Linienverbreiterung wurden elastische Gitterschwingungen angenommen, die sich nachweisbar infolge der Anisotropie des Gitters nur „eindimensional" auswirken.

Es wurde festgestellt, daß eine ohne jede Kristallisation abgeschreckte Polyurethanprobe „stufenweise" kristallisiert, indem zwischen 0 und 100° C zunächst ein Pseudokristall gebildet wird, der nur laterale, also eine zweidimensionale gittermäßige Ordnung zeigt. Oberhalb 100° C wird dann durch Herstellung der für den Aufbau der vollkommenen Zelle notwendigen „intramolekularen" Ordnung die trikline Struktur eingenommen.

Schrifttum

1) *E. Jenckel* und Mitarb., Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 485; *H. Dörffurt*, Dissertation (Aachen 1956).

2) *Jenckel, E.* und *H. Wilsing*, Z. Elektrochem. **53**, 4 (1949).

3) *Brill, R.*, Z. phys. Chem. B **53**, 61 (1939).

4) *Zahn, H.*, Melliand. Text. Ber. **32**, 534 (1951) *Zahn, H.* und *U. Winter*, Kolloid-Z. **128**, 142 (1952).

5) *Borchert, W.*, Z. angew. Chem. **63**, 31 (1951).

6) *Brenschede, W.*, Z. Elektrochem. **54**, 191 (1950).

7) *Born, M.*, Dynamik der Kristallgitter (Leipig und Berlin 1923).

8) *Kilian, H. G.* und *E. Jenckel*, Z. Elektrochem. **63**, 308 (1959).

Aus dem Meß- und Prüflaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik A. G., Ludwigshafen am Rhein

Zur Deformation von Polyäthylen

Von H. Hendus

Mit 3 Abbildungen in 17 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 10. Mai 1959)

Ich möchte hier über zwei Versuchsergebnisse berichten, welche mit den morphologischen Strukturen des Polyäthylens in Zusammenhang stehen.

Das erste handelt von einer mikroskopischen Beobachtung an Sphärolithen aus linearem Polyäthylen. Wir haben zwischen Deckgläsern in Kanadabalsam Sphärolithe in dünner Schicht mit ungefähr einem halben

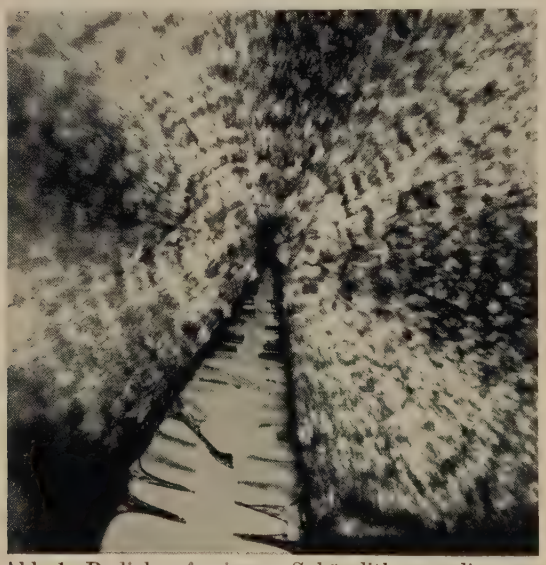


Abb. 1. Radial aufgerissene Sphärolithe aus linearem Polyäthylen (350:1)

Millimeter Durchmesser gezüchtet und anschließend mit Äther herausgelöst. Sie bildeten dann Kegel mit einem Öffnungswinkel von ungefähr 160°. Wurden nun diese Sphärolithe zwischen zwei Glasplatten plattgedrückt, dann rissen sie längs einer Mantellinie auf, wobei sich über den offenen Sektor in tangentialer Richtung verlaufende Zungen bildeten, wie sie in Abb. 1 zu sehen sind. Man kann diese Zungen mit der lamellaren Sphärolithstruktur, wie sie von Herrn *Fischer* in Polyäthylen gefunden wurde, in Zusammenhang bringen. Danach sind die Lamellenpakete längs des Sphärolithradius tordiert, und man kann sich vorstellen, daß beim radialen Aufreißen des Sphärolithen je nach Lage des Lamellenpaketes in Bezug auf die Sphärolithebene an geeigneten Stellen eine plastische Verformung, vielleicht durch Abgleiten der Lamellen, eintreten konnte und an anderen nicht.

Und nun zum zweiten Ergebnis: Herr *Stuart* erwähnte schon gestern, daß die morphologischen Strukturen jetzt sicher auch beim Verformungsvorgang mit in Betracht gezogen werden müssen und daß die Kleinwinkelstreuung einen Einblick in das Verhalten dieser morphologischen Strukturen geben werde. Wir hatten ein verzweigtes Polyäthylen mit ungefähr 30 CH_3-Gruppen auf 1000 C-Atome in der Kleinwinkelstreukammer aufgenommen und erhielten einen von der Makrostruktur herrührenden diffusen Ring mit einer Periode von ungefähr 220 Å. Wenn wir nun dieses Polyäthylen in der Kleinwinkelkammer dehnen, dann wird der Ring zunächst oval verzerrt mit dem kleineren Durchmesser in Zugrichtung und bei weiterer Beanspruchung zieht sich, wie in Abb. 2a zu sehen ist, die Interferenz zu einem schmalen Streifen zusammen mit einem Schwärzungsmaximum bei einer etwas kleineren Periode als die ursprüngliche des unverformten Materials.

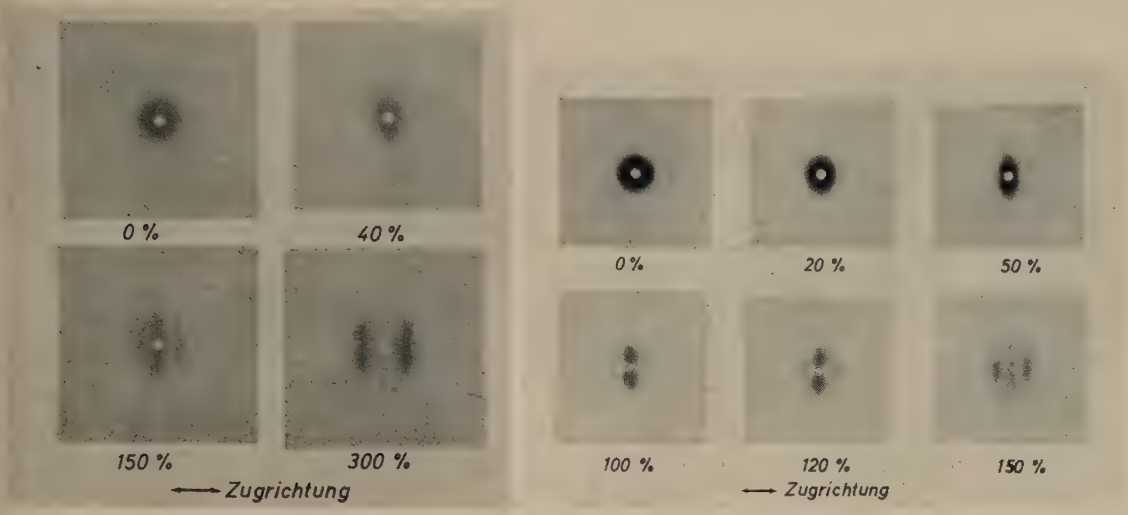
Bemerkenswert ist nun, daß völlig unabhängig von der Streuung der deformierten primären Teilchen der Makrostruktur ab 70% Dehnung bei etwas größeren Beugungswinkeln in der Dehnrichtung zunächst sehr schwach die bekannte Langperiode des gereckten Hochdruckpolyäthylens mit ungefähr 120 Å auftaucht, deren Intensität bei weiterer Dehnung auf Kosten der Intensität der verformten ursprünglichen Einheiten ohne Änderung des Periodenwertes wächst. Bei 300% Dehnung erhält man das bekannte Vierpunktdiagramm des gereckten verzweigten Polyäthylens.

Der Vorgang scheint demnach diskontinuierlich so abzulaufen, daß anstelle der ursprünglichen Einheiten der Makrostruktur, nach deren maximaler, vermutlich auf Gleitvorgängen beruhender Deformation (1), kleinere, in Zugrichtung einander folgende Ein-

heiten treten. Daß dies durch Aufgehen einer Faltung von Molekülketten, wie sie im langsam abgekühlten Hochpolymeren jetzt vielfach angenommen wird, vor sich gehen könnte, ist nicht auszuschließen. Dafür sprechen auch die von uns beobachteten Veränderungen der Röntgenkleinwinkelinterferenzen beim Schrumpfen der gereckten Polyäthylenproben während der Temperung.

nimmt ab 20% der Dehnung proportional ab und wird bei ungefähr 300% Null (2).

In Abb. 2b sei besonders auf den bei 150% Dehnung parallel den Schichtlinien durch das Zentrum verlaufenden schwachen Schwärzungsstreifen hingewiesen. Dieser wird hin und wieder, manchmal auch nur andeutungsweise bei gereckten Hochpolymeren beobachtet. Nach dem vorliegenden Befund steht



a) Verzweigungsgrad ~ 30 CH_3/1000 C b) Verzweigungsgrad ~ 8 CH_3/1000 C

Abb. 2. Kleinwinkel-Streuung von Polyäthylen bei verschiedenen Dehngraden

In Abb. 2b ist der Dehnvorgang in einem Polyäthylen mit geringerem Verzweigungsgrad, es handelt sich um Alkathene HD, in mehreren Stufen festgehalten. Auch hier tritt bei geringen Dehngraden die elliptische Deformation des ursprünglichen Kleinwinkelinterferenzringes mit einer Periode von ungefähr 280 Å ein. Ab 60% zeigt sich in der Dehnrichtung eine fast vollständige Einschnürung der Intensität, wodurch sich senkrecht zur Dehnrichtung stehende herzförmige Interferenzen mit einer schwächeren Streuintensität im Innern derselben bilden. Diese ziehen sich bei weiterer Beanspruchung immer mehr zusammen und ab 90% Dehnung entsteht auch hier wieder, völlig separat, die kleinere Langperiode mit ungefähr 140 Å.

Die das Weitwinkeldiagramm liefernden kristallinen Bereiche orientieren sich beim Dehnen ohne jede Unstetigkeit in die Dehnrichtung. Der Winkel, den die mit der Kettenrichtung zusammenfallende *c*-Achse der Kristallite im Mittel mit der Dehnrichtung bildet, er interferenzmäßig sicher nicht in Zusammenhang mit der Langperiodeninterferenz des gereckten Materials. Es handelt sich vielmehr um die Interferenzerscheinung der letzten Reste der deformierten ursprünglichen Einheiten der Makrostruktur und sie weist darauf hin, daß das Material noch nicht vollständig gereckt ist.

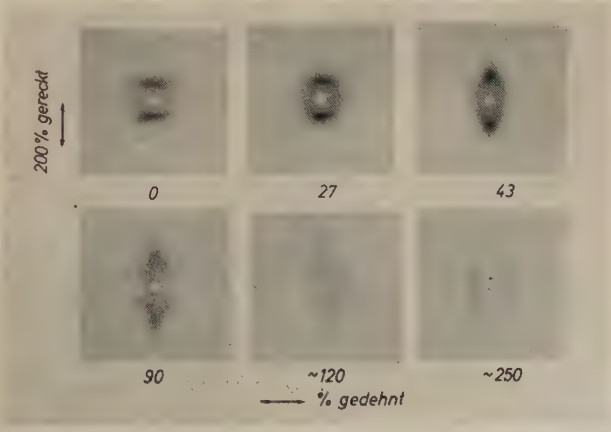


Abb. 3. Kleinwinkelinterferenzen von verzweigtem, 200% gerecktem Hochdruckpolyäthylen bei der Querdehnung

Ganz anders als beim ersten Reckprozeß sind die Veränderungen im Kleinwinkeldiagramm, wenn ein um 200% gerecktes Hochdruckpolyäthylen quer gereckt wird (Abb. 3). Mit zunehmender Querdehnung verlagert sich die Streuintensität nach einer anfänglichen Deformation der ursprünglichen Schichtlinien kontinuierlich in symmetrischer Weise auf Schichtlinien senkrecht zur neuen Dehnrichtung, die im Vergleich zu den ursprünglichen verlängert zu sein scheinen. Im Bereich von 90–120% Querdehnung tritt eine scheinbare zusätzliche Periode von 400 bis 500 Å auf, welche bei weiterer Dehnung wieder verschwindet. Es hat den Anschein, als fände beim Querdehnen eine einfache Umlagerung der beugenden Einheiten der Makrostruktur statt. Nach dem zum Vergleich aufgenommenen Weitwinkeldiagramm stellt sich beim Querdehnen die den Molekülketten und der ursprünglichen Reckrichtung parallele c-Achse der Kristallite etwa nach der Funktion $1 - e^{-x}$ in die neue Reckrichtung ein.

Eine Deutung der hier gezeigten Kleinwinkel-Interferenzbilder in Hinsicht auf das Verhalten der morphologischen Einheiten der Makrostruktur bei der Deformation des Polyäthylens erfordert noch weitere Untersuchungsergebnisse und kann daher erst später gegeben werden[1]).

Schrifttum

1) *Frank, F. C., A. Keller* und *A. O'Connor,* Phil. Mag. **3**, 64 (1958).
2) *Stein, R. S.* und *F. H. Norris,* J. Polymer Sci. **21**, 381 (1956).

[1]) Nach neueren Untersuchungsergebnissen, über welche zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Zeitschrift berichtet wird, lassen sich die hier gezeigten Kleinwinkel-Interferenzbilder der Deformationsstrukturen mit dem Befund deuten, wonach die Richtung der die Langperiode liefernden Periodizität einen unterschiedlichen Winkel mit der Kettenrichtung bei gleichzeitig veränderter Periode bilden kann.

So verläuft z. B. in dem 250% quergereckten Hochdruckpolyäthylen (Abb. 3) die Kettenrichtung in der neuen Reckrichtung, während die Richtung der Periodizität unter einem mittleren Winkel von ungefähr 40° gegen die neue Reckrichtung geneigt ist.

Aus dem H.H.Wills Physics Laboratory, University of Bristol (England)

Bemerkungen zur Kleinwinkelstreuung beim Strecken von Polyäthylen

Von A. Keller

Mit 1 Abbildung in 3 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 14. Mai 1959)

Anschließend an die Bemerkungen von Herrn *Hendus* möchte ich ganz kurz einige Resultate, die wir gemeinsam mit Herrn *O'Connor* in Bristol erhielten, erwähnen. Unser Ausgangsmaterial war ein Präparat von Polyäthylen, welches man als ein Aggregat von parallelen zylindrischen Sphärolithen ansehen kann. Hier möchte ich nur von der Herkunft solcher Präparate sagen, daß man sie beim langsamen Ausziehen von der Schmelze erhalten kann. Auf Grund von Texturdiagrammen nehmen wir an, daß in diesen Präparaten die Fibrillen, welche normalerweise die Sphärolithe bilden, senkrecht zu der Ausziehungsrichtung liegen (siehe Referat 1). Das Kleinwinkeldiagramm solcher Präparate enthält einen sehr starken kreisförmigen Reflex bei etwa 180 Å entlang der Ausziehrichtung, also normal der angenommenen Sphärolithradien. Falls solche Radien aus aufgerollten Lamellen bestehen, würde dieser Reflex der Lamellendicke also der Faltenperiode entsprechen. Wenn wir so ein Präparat senkrecht zu der ursprünglichen Ausziehrichtung strecken, würde das teilweise einer Streckung in die Längsrichtung der Fibrillen, aus denen die Sphärolithe bestehen, entsprechen. (Aus Weitwinkeldiagrammen läßt sich schließen, daß die Fasern, die ursprünglich nicht entlang der neuen Streckrichtung liegen, sich zum großen Teil in diese Richtung einstellen. Deshalb kann man in erster Näherung diese Streckung des Präparates als eine Streckung der Fasern, aus denen die Sphärolithe bestehen, betrachten.) Der Kleinwinkelreflex breitet sich entlang einer Schichtlinie senkrecht zu der Streckrichtung aus, wobei sich das Maximum nach größeren Winkeln verlagert. Wie vor dem Strecken bricht der Reflex bei kleinen Winkeln ab und geht nicht durch den Nullpunkt. Dies bedeutet nach unserem Bild, daß die Lamellendicke beim Strecken abnimmt. Beim weiteren Strecken erscheint ein neuer Reflex von ungefähr 100–120 Å, zuerst als ein Strich, später als ein Vierpunktdiagramm, entlang einer zu der Streckrichtung senkrechten, aber nicht durch den Nullpunkt

gehenden Schichtlinie, wie es von Herrn *Hendus* bei gewöhnlichen gestreckten Folien schon beschrieben wurde.

Die Erklärung, die ich jetzt beschreiben werde, ist noch spekulativ. Man könnte sich vorstellen, daß sich die gefalteten Moleküle beim Strecken ausziehen. Modellversuche zeigen, daß bei einem solchen Ausziehen

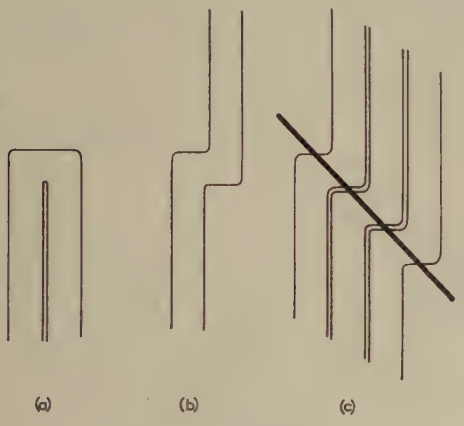


Abb. 1. Vgl. Text

leicht eine Stufe an der Stelle der Falte zurückbleibt. Abb. 1a zeigt schematisch eine gefaltete Kette und Abb. 1b dieselbe Kette, mit der Stufe, die durch ein Drehen um Valenzrichtungen beim Ausziehen entsteht. Der Abstand der Stufen entlang einer Kette würde der ursprünglichen Faltenlänge entsprechen. Dies könnte die neuen Reflexe, die beim Strecken entstehen, verursachen. Wenn die Stufen in den benachbarten Molekülen keine laterale Ordnung bilden, also die Ketten gegeneinander unregelmäßig verschoben sind, erwarten wir einen Strichreflex. Falls sich eine laterale Ordnung der Stufen einstellt, würden die Stufen ein mehr als eindimensionales Übergitter bilden. Abb. 1c zeigt drei Ketten mit je einer Stufe in einer regelmäßigen Packung. Man sieht, daß die Packung die Existenz von schiefen Linien oder Ebenen erfordert, die bei bester Packung bis 45° zu der Kettenrichtung geneigt werden können. Dies würde das Vierpunktdiagramm verursachen und auch den beobachteten Übergang zwischen den Linien- und Vierpunktreflexen erklären.

Nachträglich:

Auf Grund späterer Arbeiten ist der Verfasser jetzt eher der Meinung, daß die Falten wahrscheinlich auch in dem gestreckten Zustand zum großen Teil bestehen können. Falls das wirklich so wäre, würde die Gültigkeit des eben beschriebenen Modells fraglich. Die Intensität der neuen, auf die neue Streckrichtung bezogenen, Meridianreflexe ist im Vergleich mit den ursprünglichen Reflexen vor dem Strecken schwach. Es kann also möglich sein, daß nur ein kleinerer Teil des Materials dazu beiträgt. In diesem Fall könnte das soeben beschriebene Bild, welches eine Reihe von Beobachtungen so einfach erklären würde, doch gültig sein und würde nicht in Widerspruch stehen zu der neueren Annahme, daß die Falten zu einem größeren Teil beim Strecken erhalten bleiben.

Schrifttum

1) *Keller, A.*, J. Polymer. Sci. **15**, 31 (1955); Nature **174**, 926 (1954).

Aus dem Kristallographischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Zur Kristallisation von Terylen

Von H. Arnold)*

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1959)

Erlauben Sie mir, von einigen röntgenographischen Untersuchungen zu berichten, die sehr schön an das anschließen, was Herr *Keller* eben berichtete. Terylenproben, die bei verschiedener Temperatur, aber gleicher Verstreckungsgeschwindigkeit verstreckt wurden, zeigten auffallende Diagramme. Bei 100° C zeigte sich nur die Ausbildung einer Rostebene, die durch die *b*- und *c*-Achse aufgespannt wird. Bei 136° C wurde das übliche Terylendiagramm erhalten. Bei 193° C zeigte sich neben diesem nochmals um 40° gegen die Verstreckungsrichtung geneigt das Diagramm der Rostebene, bestehend aus den Reflexen 010 und $0\bar{1}1$. Die Reflexe höherer Ordnung dieses Diagrammes treten nicht auf. Das paßt gut zu dem, was Herr *Keller* sagte. Die aus diesen morphologischen Einheiten, den „kristallinen Bereichen", herauskommenden Kettensegmente, können in diesem Fall dadurch nach-

*) Jetzt: Max-Planck-Institut für Silikatforschung Würzburg.

gewiesen werden, daß sie sich in Rostebenen aneinanderlagern. Außerdem zeigt sich, daß die verstreckten Proben sehr viel schlechter orientiert sind als die von vororientiertem Material bei den gleichen Temperaturen geschrumpften Proben. Also auch hier besteht ein Einfluß der verschieden langen Ketten, die aus den „kristallinen Bereichen"

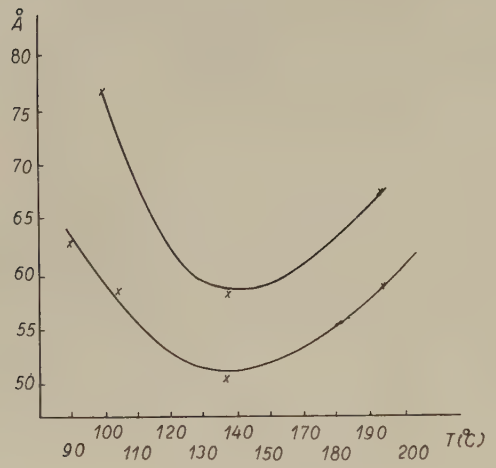


Abb. 1. Vgl. Text

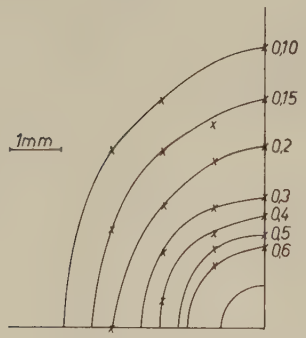


Abb. 2. Vgl. Text

herausragen und beim Verstrecken die Kräfte auf diese Bereiche übertragen und diese aus der Verstreckungsrichtung drehen können.

Lassen Sie mich hier noch auf das Kleinwinkeldiagramm dieser Proben eingehen. Vor allem interessierte mich der Einfluß der Vorbehandlung auf den Meridianreflex. Bei nicht orientierten Proben kann man diesen nicht trennen. Daher muß man von einer orientierten Probe ausgehen. Diese wurde definiert verstreckt, bzw. ich habe sie unter verschiedenen Bedingungen schrumpfen lassen. Die Abbildung zeigt den Abstand der meridionalen Kleinwinkelinterferenz in Å in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur. Die obere Kurve zeigt die verstreckten Proben, die untere die geschrumpften. Da beide Kurven praktisch die gleiche Gestalt haben, ist sie im wesentlichen auf den Einfluß der Kristallisation zurückzuführen. Vergleicht man die Kurven mit den ultrarotspektroskopischen Messungen von *Cobbs* und *Burton* (1), die die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmten, so erkennt man, daß maximale Kristallisationsgeschwindigkeit mit dem kleinsten Abstand der „kristallinen Bereiche" übereinstimmt.

Diesen Zusammenhang kann man aus der Integration der folgenden Gleichung gut entnehmen:

$$\frac{dN(T,t)}{dt} = J(T)\, V_a(T,t).$$

Dabei steht links die Änderung der mittleren Keimzahldichte $N(T,t)$, die gleich der Keimbildungsgeschwindigkeit pro Volumen $J(T)$ mal dem noch nicht kristallisierten Volumen $V_a(T,t)$ ist. Man kann nun hier für $N(T,t)$ und $J(T)$ die Ausdrücke einsetzen, die *Volmer* für niedermolekulare Stoffe angegeben hat und die auch phänomenologisch für Hochpolymere zutreffen. Man kann weiter die Gleichung so umformen (2), daß die Keimbildungsarbeit $\Delta G(T)$ ermittelt werden kann:

$$N(T,t) = \text{const}\,\tau \exp\left(-\frac{Q+\Delta G(T)}{kT}\right).$$

$N(T,t)$ läßt sich aus dem Kleinwinkeldiagramm entnehmen, τ ist die Wirkzeit der Kristallisation und wird im wesentlichen durch die Dauer der Temperaturbehandlung bestimmt, Q ist die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion in der Probe. Sie kann durch ultrarotspektroskopische Messungen bestimmt werden. Nur die Konstante läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit bestimmen, da sie im wesentlichen die Geometrie der „kristallinen Bereiche" untereinander angibt, die nur durch sehr sorgfältige Untersuchungen der Kleinwinkelstreuung erhalten werden kann. Augenblicklich ist aber das Erfahrungsmaterial hierzu noch nicht ausreichend.

Immerhin läßt sich doch die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsarbeit in Abhängigkeit der Vorbehandlung bei vergleichbaren Proben diskutieren. Nach meinen Untersuchungen scheint kein Einfluß auf die Keimbildungsarbeit zu bestehen, doch müßte dies nochmals überprüft werden.

Bei genauerer Überlegung bedeutet das Vorliegen dieses Zusammenhanges, daß das „Kristallwachstum" in den Hochpolymeren

über kleine morphologische Einheiten vor sich zu gehen scheint, die sich in der Kleinwinkelstreuung nachweisen lassen. Dagegen ist bekannt, daß die Sphärolithe selbst erst nach Bildung eines Keimes wachsen. Das bedeutet, diese großen morphologischen Formen wachsen durch „sekundäre Keimbildung" nach *Stuart* (3); z. B. die aus den „kristallinen Bereichen" herausragenden Ketten übertragen die Kristallisationswärme an die Umgebung, wo neue, sekundäre Keime entstehen.

Schrifttum

1) *Cobbs* jr., *W. H.* und *R. L. Burton*, J. Polymer Sci. **10**, 275 (1953).
2) *Arnold, H.*, Kolloid-Z. **157**, 111 (1958).
3) *Kahle, B.* und *H. A. Stuart*, J. Polymer Sci. **25**, 485 (1957).

Bemerkungen zur Kristallisation

*Von G. Schuur (Rijswijk, Holland)**)

(Eingegangen am 28. Mai 1959)

Ich möchte einige in diesem Zusammenhang interessierende Punkte besprechen.

1. Es ist bekannt, daß, wenn man einen Streifen Rohkautschuk z. B. um 400–500% reckt und anschließend abkühlt auf 0° C, also etwa 70° über den Transformationspunkt zweiter Ordnung, der Kautschuk nicht mehr zurückfedert. Er ist dann etwas kristallin (ca. 20%), und das genügt schon, daß er nicht zurückfedert.

Um dies zu erklären, könnte man ein Gedankenexperiment machen. Brächte man Kohlenstoff als eine Schicht mit Kautschuk zusammen, so daß der Kautschuk um etwa 500% gereckt ist und an dem Kohlenstoff überall fest haftet, dann bleibt das System gestreckt. Wenn aber der Kohlenstoff fein zerteilt ist, wie z. B. der üblich beigemischte Ruß, dann verhält sich dieses Gemisch normal wie ein Gummi.

So ähnlich könnten die 20% kristalliner Anteil ebenfalls ein kontinuierliches Rückgrat von kristallinem festem Material darstellen und eine Rückfederung verhindern. Der nicht kristallisierte Anteil kann natürlich auch in sich zusammenhängend sein. Man kann also schon aus dieser längst bekannten Tatsache sehen, daß das alte Modell von *Hermann* und *Gerngroß* hier nicht zutrifft (1).

2. Dennoch glaube ich nicht, daß kristalline Polymere immer die schöne Struktur haben, die Herr *Stuart* heute vormittag zeigte, denn diese Strukturen sind bis jetzt immer gezeigt in Präparaten, die kristallisiert sind aus Lösungen oder aus Schmelzen, letztere bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes. Die Kristallisation hat also unter Bedingungen stattgefunden, bei denen man eine große Bewegungsmöglichkeit der Moleküle erwarten kann. Man könnte aber annehmen, daß unter anderen Bedingungen die Kristallisation zu anderen Strukturen führt, z. B. bei Abschreckung zu sehr niederen Temperaturen oder bei Verstreckung.

Eine Arbeit von *Takayanagi* und *Yamashita* (2) möchte in dieser Hinsicht interessieren. Die radiale Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe von fraktioniertem Polyäthylenadipat wurde gemessen als Funktion der Temperatur, und es wurde aufgefunden, daß bei bestimmten Temperaturen sich große Sprünge in der Geschwindigkeit zeigen. Zugleich änderte sich die Struktur der Sphärolithe plötzlich. Bei niedrigen Temperaturen wurden normale negative Sphärolithe gefunden, bei mittleren Temperaturen Sphärolithe mit alternierenden positiven und negativen Ringen und bei höheren Temperaturen positive Sphärolithe mit einer Nadelstruktur. Das ist ein Hinweis auf mehrere Kristallisationsmechanismen. Ich glaube, die Kristallisation auf folgende Weise interpretieren zu können:

Bei sehr niedrigen Temperaturen haben die Moleküle keine Gelegenheit, sich in geordnete Schichten zu lagern und das Material ist zu viskos, um zu fließen. Es entstehen keine Sphärolithe, und die Struktur des Materials ist dem Modell von *Herrmann* und *Gerngroß* vielleicht sehr ähnlich.

Bei etwas höheren Temperaturen formen sich Sphärolithe nach dem Autoorientierungsmechanismus. Es ist nicht bekannt, ob die Moleküle in diesen Sphärolithen schon in gut geordneten Schichten gelagert sind.

Bei mittleren Temperaturen fließt das Material leicht, während die Moleküle noch ausreichend miteinander verknäuelt sind und die Kristallisation genügend schnell verläuft, um einer Spannungsrelaxation in der Nähe des kristallisierenden Materials zuvorzukommen. Deshalb kann der Autoorientierungs-

*) Gen. Spoorlaan 129, Rijswijk (Z. H.), Holland

mechanismus seinen Einfluß besonders gut ausüben, und es formen sich Sphärolithe mit Ringen, Fischgräten usw. Die Moleküle sind in diesen Strukturen vielleicht schon in gut ausgebildete Schichten geordnet.

Bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes wird die Kristallisation langsam, während die große Beweglichkeit der Moleküle Spannungsrelaxation fördert. Es entstehen nur noch Nadeln, die ohne Zweifel aus gut geordneten Schichten bestehen. Autoorientierungsmechanismus macht sich höchstens noch an der sphärolithischen Orientierung der Nadeln bemerkbar.

Aus verdünnter Lösung, in der die Moleküle sich individuell bewegen können, entstehen Kristallplatten oder Nadeln mit den schönen internen Strukturen, wie sie uns heute morgen gezeigt worden sind. Der Autoorientierungsmechanismus übt hier keinen bemerkbaren Einfluß mehr aus.

Eigene noch nicht veröffentlichte Arbeiten mit Polyolefinen sind qualitativ mit dieser Auseinandersetzung im Einklang.

3. Für diejenigen, die den Autoorientierungsmechanismus noch für etwas zu spekulativ halten, sei verwiesen auf die Arbeit von *Hammer* und Mitarbeiter (3). Sie haben gefunden, daß durch Elektronenbestrahlung vernetztes Polyäthylen bei Erhitzung weit über den Schmelzpunkt seine sphärolithische Struktur völlig behält. Die Tatsache, daß bei Beobachtung der geschmolzenen Präparate zwischen gekreuzten Nikols zwei gegenüberstehende Sektoren dunkel sind und die beiden anderen hell, ist vielleicht die Folge von Spannungen in den Präparaten. Wenn man richtig arbeitet, ändern sich die Sphärolithe während des Schmelzens nicht (4). Das deutet also darauf hin, daß während der Kristallisation das Material über größere Strecken fließt.

Auch die Tatsache, daß sphärolithische Strukturen sich selbst in nichtkristallinen Hochpolymeren formen können, hat vielleicht nicht genügend Aufmerksamkeit auf sich gezogen (5). Es kann als eine Unterstützung des Autoorientierungsmechanismus aufgefaßt werden (6).

Schrifttum

1) *Schuur, G.*, Some Aspects of the Crystallization of High Polymers, Communication 276 of *Rubber-Stichting* (Delft 1955).
2) *Motowo Takayanagi* und *Tatsuya Yamashita*, J. Polymer Sci. **22**, 552 (1956).
3) *Hammer, C. F., W. Wilfried Brandt* und *W. L. Peticolas*, J. Polymer Sci. **24**, 291 (1957).
4) Idem (private Mitteilung).
5) *Thiele, H.* und *G. Andersen*, Kolloid-Z. **142**, 5 (1955).
6) *Schuur, G.*, Kolloid-Z. **142**, 5 (1955).

Weitere Diskussionsbemerkungen

Zusammengefaßt

von F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Die Diskussion zu diesem Thema, das seinerzeit völlig neue Erkenntnisse und damit verbunden sehr weitgreifende neuartige Folgerungen für die Vorstellungen der Anordnung der Kettenmoleküle in kristallinen Hochpolymeren brachte, lief unter der Leitung von Herrn *Jenckel*, Aachen, über nahezu zweieinhalb Stunden. Die rasche Weiterentwicklung und damit die Klärung einer Reihe seinerzeit diskutierter Fragen läßt es empfehlenswert erscheinen, diese Diskussion abweichend von den anderen nicht in den Details abzudrucken. Die vorbereiteten ausführlicheren Diskussionsbemerkungen dagegen sind im Wortlaut hinter dem Referat von Herrn *Stuart* wiedergegeben.

Die diskutierten Punkte waren folgende:

1. Ist die Faltung der Ketten die ausschließlich in der Natur vorkommende Anordnungsweise der Makromoleküle in kristallinen Hochpolymeren?
2. Wie bildet sich die Faltung aus, insbesondere aus der Schmelze beim glasigen Erstarren?
3. Welche Ursachen führen dazu, daß die Faltung mit einer definierten Länge erfolgt?
4. Was versteht man nunmehr unter amorphem Anteil? Gibt es diesen überhaupt?
5. Welche Folgerungen sind für den Ablauf eines Verstreckungsvorganges zu ziehen?

Die Punkte greifen, wie es auch in der Diskussion war, ineinander und sind nicht scharf zu trennen.

Man muß ja wohl die gut kristallisierenden Stoffe von den schlecht oder gar nicht kristallisierenden unterscheiden, und man sollte zwischen den beiden Extremen Übergangsstadien erwarten (*Jenckel*). Danach wäre die Faltung vor allem zunächst für die sehr gut kristallisierenden Substanzen in ihrem Mechanismus zu betrachten.

Es schien keine Schwierigkeiten in der Vorstellung zu geben, daß Faltungen sich aus verdünnten Lösungen in geeigneter Weise aufbauen. Dagegen schien es unklar, wie aus der Schmelze heraus die ineinander verknäuelten Ketten sich beim Erstarren so stark entschlaufen können, daß wesentliche Anteile an gefalteten Lamellen auftreten. Das in Abb. 9 des Referates gezeigte Bild wurde diskutiert. Die Frage der Biegefähigkeit in Abhängigkeit von der Steifigkeit der Molekülketten an den Knickstellen der Faltung wurde diskutiert (*Kanig*), wobei man zu verstehen suchte, inwiefern auch ein erfahrungsgemäß so steifes Molekül wie das Teflonmolekül (*Illers*) offenbar Lamellen bildet (*Keller*). Man besprach die Experimente, die auf Vorordnungen in der Schmelze 20–30° oberhalb des Schmelzpunktes beobachtet worden sind, und man diskutierte über die

Beweglichkeit der Ketten im kondensierten Zustand in der Nähe und dicht unterhalb des Schmelzpunktes (*Wolf, Jenckel, Fischer, Müller*).

Diese Beweglichkeit im festen Material in der Nähe einer nicht scharfen Erstarrung wird offenbar weit unterschätzt (*Jenckel, Müller*). Auch im Falle der anorganischen Gläser (*Deeg*) und sogar der Metalle (*Jenckel*) hat man ja bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur erstaunlich hohe Beweglichkeiten festgestellt.

Beim Herausziehen des Fadenmoleküls zur Faltung aus dem Knäuel bleibt die Frage, ob ein Teil des Knäuels durch Verschlingung unentwirrbar bleibt und vielleicht dieser Teil als amorpher Anteil betrachtet werden kann (*Krum*). Doch selbst bei sehr hohen Molekulargewichten entsteht aus Polyäthylen noch eine gefaltete Struktur (*Fischer*), allerdings ist diese Substanz besonders beweglich in der Kette. Das führte zwangsläufig zu der Debatte, inwieweit die Unterscheidung von amorph und kristallin überhaupt noch sinnvoll sei. Herr *Stuart* möchte an Stelle dieser unklaren Begriffsbildung den von *Hosemann* angewendeten Begriff des Parakristalles auf Hochpolymere anwenden. Insbesondere im Anschluß an das Referat von Herrn *Kilian* wurde seitens Herrn *Meskat* betont, daß man ja schon auf der ersten Diskussionstagung in Marburg (1950) übereingekommen sei, von amorph und kristallin zugunsten einer Begriffsbildung auf Grundlage der verschiedenen Ordnungszustände abzugehen. Dann entfielen auch die Schwierigkeiten, daß verschiedene Meßmethoden unterschiedliche Werte ergeben, die man aber nicht als verschiedene Kristallinitäten bezeichnen und schließlich wie Herr *Kilian* als Wasserstoffbrückenkristallinität und *van der Waals*-Kristallinität unterscheiden sollte. Man spreche besser von verschiedenartiger Fehlordnung und von Nahordnung und Fernordnung. Aus experimentellen Gründen ist jedoch zweifellos nach den Untersuchungen von *Kilian* der Aufbau von Ordnungen durch Wasserstoffbindungen und der durch *van der Waals*-Kräfte zu unterscheiden. Und es scheint mir persönlich dabei weniger wesentlich, ob man zur Charakterisierung mit den Begriffen Kristallinität oder Ordnung arbeitet; die aus dem Niedermolekularen herstammenden Begriffe von kristallin und amorph in ihrer Weiterentwicklung über „fehlgeordnet kristallin" und anstelle von vollkommen ungeordnet (≡ amorph) „nahgeordnet" müssen notwendigerweise bei Hochpolymeren zu noch komplizierteren Unterscheidungen führen. Man kann dafür parakristallin oder Ordnungszustand sagen, hat aber deshalb keine bessere Vorstellung als vorher. Man war sich daher auch einig, daß ja hier nicht dieses Problem im Vordergrund stand, sondern viel stärker die Frage, ob nun nach Entdeckung der Faltung das frühere Bild der *Hermann-Gerngroß-Abitz*schen-Fransenmizellen für einige Zustände und Stoffe überhaupt noch gelten könne oder nicht. Die Meinung scheint geteilt zu sein, so daß etwa in Fasern das Bild der durchlaufenden Ketten noch Bedeutung haben könnte, sonst aber völlig durch die Faltungskristallinität ersetzt werden müsse (*Stuart, Keller*).

Dem stand entgegen, daß man das Erstarren von konzentrierten Polyvinylchloridlösungen zu kautschukartigen Gelen offensichtlich nicht wie bisher leicht verstehen könnte (*Rehage*). (Nebenbei gesagt wohl ebenso sehr die Untersuchungen an Textilfasern, insbesondere an Zellulose, die allerdings von der Faltung ausgenommen werden sollte.) Es wurde erörtert, ob bei den wenig kristallinen Hochpolymeren das Bild der durchlaufenden Ketten gelte, bei den gut kristallinen aber das Bild der Faltung.

Ich möchte hierzu meinen, daß man mit solchen Ausschließlichkeiten bei Hochpolymeren nicht durchkommt, und daß man prinzipiell alle Anordnungsmöglichkeiten zulassen und diskutieren muß, wobei sich *je nach den Umständen* bevorzugt oder exakt *die eine oder die andere* herausbildet.

Wenn schließlich bei Fasern das Bild der durchlaufenden Kette anstelle gefalteter Lamellen noch erlaubt sein soll, dann ist diese Struktur sozusagen durch die Vorgeschichte – so meinte man –, hier durch die Formung im Spinnprozeß, verursacht worden. Es könnte auch für die Bildung von Folien z. B. eine geeignete Vorgeschichte geben, die statt zur Faltung zur Fransenstruktur führt. Und umgekehrt könnten eventuell Faltungen und deren Ausbildung bei passenden Stoffen selbst im Spinnprozeß nicht unterbunden werden.

Wesentlich ist aber, gleichgültig nach welchem Modell man sich die Lagerung der Ketten in den Zwischenbereichen zwischen streng angeordneten Molekülen zu denken hat, daß man bei dem Verhalten des Hochpolymeren bedenkt, daß die gegenseitigen Verkoppelungen von geordnet und wenig geordnet berücksichtigt werden müssen, daß z. B. bei einer Deformation sich der geordnete wie der ungeordnete Teil nicht jeder für sich verhält, sondern beide, weil ineinander verhängt, dieses Verhalten bestimmen (*Wolf*).

Dies wäre vor allem bei Diskussion der Verstreckung zu berücksichtigen. Man kann jedoch über Vorstellungen im einzelnen, nach denen z. B. für Terylen, Polyäthylen usw. gefragt wurde (*Herrmann*), noch nichts sagen, insbesondere nicht, ob Lamellengleitung oder Entfaltungsprozesse beim Verstrecken ablaufen. Zwar sieht man, daß beim Ausverstrecken Lamellenstrukturen an den Oberflächen verschwinden und daß sich wahrscheinlich neue morphologische Strukturen ausbilden (*Fischer*). Ein weiteres Eingehen aber auf solche Vorgänge wurde als verfrüht angesehen (*Stuart*). Sicher jedoch ist, daß die teleskopartige Verstreckung, die Verstreckung mit Fließzone, nicht grundsätzlich mit der Lamellenstruktur zusammenhängen muß. Einschnürstellen, Fließzonen treten ja auch in weitgehend nichtkristallinen Hochpolymeren unter geeigneten Umständen auf (*Müller*).

Die Faltung geschieht mit sehr definierten Faltungslängen, entsprechend der konstanten Lamellendicke. Ein wesentlicher Teil der Diskussion betraf demgemäß die Frage, wie man das Auftreten derart bevorzugter Dimensionen im Bereich zwischen 70 und 100 Å mit so ausgeprägter Konstanz verstehen kann.

Die Erörterung, als Ursache das Weiterwachsen einer Lamelle an einer Matrix (*Münster*) für die Konstanz der Werte verantwortlich zu machen, scheitert daran, daß die Matrizen schon sämtlich untereinander gleiche Länge besitzen müßten. Es könnte sich allenfalls um auch in der Schmelze nie völlig vergehende Ordnungen von charakteristischer Größe, z. B. Segmentlängen, handeln (*Rehage*). Genügend oberhalb der Schmelztemperatur verschwinden jedoch offensichtlich auch alle Überreste von Gittern (*Jenckel*), so daß dem einzelnen statistischen Molekül die Matrizenlänge aufgeprägt sein müßte (Zweifel von Herrn *Stuart*).

Ebensowenig zum Verständnis ausreichend scheint das Auftreten von Entropiespannungen beim Herausziehen eines Kettenmoleküls aus einem Fadenknäuel gemäß der Abb. 9 aus dem Referat ein so regelmäßiges Umfalten bei der Anlagerung an die Kette erklären zu können (*Jenckel, Keller, Stuart*).

Man schien sich einig, daß für diese Konstanz der Dimension ein allgemeineres Prinzip verantwortlich sei. Es mag sich hierbei z. B. um den erwähnten Vorschlag von *F. C. Frank* handeln, der darauf hinausläuft, daß thermodynamisch eine gefaltete Struktur bei längeren Ketten mit einer gewissen Knickperiode stabiler ist als die ungefaltete.

Während das *Frank*sche Modell damit eine thermodynamische Bevorzugung gewisser Keimbildungsgrößen diskutiert, wäre auch eine andere Ursache noch denkbar (*Müller*): Die im Gitter als Wärme laufenden Schallwellen könnten durch Kopplung zwischen Gitter und Schallfeld zu einer bevorzugten Ausbildung bestimmter Wellenlängen führen und die sich ausbildenden Ordnungen in ihrer Periodizität zu einer Anpassung an diese ausgezeichneten Wärmewellen bringen. Ein entsprechender Gedanke wurde in einer Fußnote schon vor Jahren geäußert[1]). Es ist auch bekannt, daß das *Debye*sche Frequenzspektrum für Schallwellen vor allem in der Nähe der Grenzfrequenz von dem tatsächlichen abweichen sollte. Experimentell zugänglich ist dieses Gebiet heute noch nicht, da die Frequenzen im fernen Ultrarot liegen müßten. Ähnliche Vorstellungen aber werden auch von anderer Seite geäußert (*Hess*) und scheinen bisher die einzige Erklärungsmöglichkeit dafür zu geben, daß so ausgeprägte Überstrukturen, wie sie *Hess* an vielen Fasern findet, existieren, Überstrukturen, deren charakteristische Längen sich mit Quellungs- und Temperungsbehandlung *reversibel verschieben lassen.*

Herr *Fischer* fügte hinzu, daß Ähnliches, wie von *Müller* erwähnt, auch von russischer Seite auf der Faraday Discussion in Leeds vorgeschlagen worden sei, basierend auf gewissen Vorstellungen von *Max Born.* Unter Anwendung von Formeln, die *Born* abgeleitet hat, findet man für Polyäthylen die „richtigen" Dimensionen.

Dieser Vorschlag wurde aber, da noch zu wenig entwickelt, als in der Diskussion seinerzeit nicht weiterbehandelbar betrachtet. Die weitere Entwicklung der Dinge scheint inzwischen mehr oder weniger tatsächlich auf ähnliche Betrachtungen hinauszukommen.

[1]) Siehe Kolloid-Z. **108**, 233 (1944).

2.

From the Chemical Laboratory of Northwestern University, Evanston, Illinois (U.S.A.)

Thermodynamic Properties of High Polymers as a Function of their Pretreatment as Determined by Specific Heat Measurements

By Malcolm Dole

With 4 figures and 4 tables

(Received February 28, 1959)

1. Introduction

The classical method for the determination of specific heats consists in the measurement of the rise in temperature ΔT experienced by one gram of material on the addition of a known quantity of heat ΔH, thus

$$c_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \qquad [1]$$

where c_p is the specific heat at constant pressure in cal./g. °C. In this method the specific heat is not a directly observed quantity like ΔT or ΔH, but must be calculated from Eq. [1]. If the specific heat is constant or rises linearly with the temperature, the magnitude of the temperature interval, ΔT, is of no consequence. However, in many high polymers temperature regions are often found where the c_p temperature function is far from linear. In this case it is advisable to make ΔT as small as the practical limits of the time available will allow as has already been pointed out (1).

The factors in the previous history of a high polymer which may affect its thermodynamic functions, such as the specific heat, heat content, heat of fusion, temperature and magnitude of the glass transition, or of other transitions, as well as non-thermodynamic properties such as ability to be cold-drawn, formation of non-equilibrium states, etc. are chiefly the rapidity and temperature range of the quenching process, or the duration and temperature of annealing, and the extent of cold-drawing or other types of cold-working. In addition to these factors, there is, of course, the chemical composition to be considered such as the types of chemical repeating units, the number, type and location of copolymer units and the number and kind of cross links or chain branches.

From specific heat measurements it is possible in favorable cases to calculate the crystallinity of the material, to discover how the crystallinity changes with the temperature, to observe simultaneous melting and crystallization, to find the temperature and temperature range of reversible and irreversible transitions and of glass transitions, to demonstrate the influence of chain orientation on crystallization and to draw inferences as to the size of crystallites and their end structure. The heat of cold-drawing and the effect of chain orientation upon the total crystallinity can also be calculated.

2. The Heat Capacity of High Polymers per Vibrating Unit

Heat capacities per vibrating unit as calculated from specific heat data obtained in this laboratory at 0 °C. are given in table 1. The number of vibrating units was chosen

to give a heat capacity per vibrating unit greater than 4 and less than 6. The reasons for assigning these limits to C_p follow. If the vibrational energy ε per degree of freedom of all the atoms in the high polymers could be expressed by the classical equation for a linear harmonic oscillator

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + 2\pi^2 \nu^2 m q^2 \qquad [2]$$

so that the vibrational partition function for each fundamental mode of vibration is

$$\frac{kT}{h\nu} \qquad [3]$$

then the heat capacity at constant volume, C_v, per degree of freedom per mole of vibrating units would be given by the equation

$$C_v = R = 1.987 \text{ cal. deg mole}. \qquad [4]$$

In Eqs. [2] and [3], m is the mass, p the momentum, ν the frequency of vibration and q the displacement of the vibrating unit; k and h are *Boltzmann*'s and *Planck*'s constants respectively. If all the atoms vibrated classically at 0°C., then there would be three vibrating units in the repeating unit of polyethylene, each with three degrees of freedom, so that the total heat capacity per repeating unit should be 18 cal. deg^{-1} mole^{-1}. However, the force constant of the C—H bond is so high, that the methylene group —CH_2— may be thought of as vibrating as a single unit. If this is true, then the molal heat capacity per repeating unit should be 5.96. In a long chain hydrocarbon the skeletal vibration frequencies have been estimated by *Pitzer* (10) to consist of a band of frequencies from 0 to 250 cm.$^{-1}$ due to torsional motions, another band from 0 to 460 cm.$^{-1}$ due to bending motions in the plane of the molecule and a band of stretching frequencies around 1000 cm.$^{-1}$. Making the rough approximation that each chain atom can vibrate harmonically with two degrees of freedom along mutually perpendicular axes transverse to the chain direction, but that the contributions to the specific heat due to longitudinal or stretching vibrations are negligible at 0°C., then the expected heat capacity would be $\frac{2}{3}$ (3 R) or 3.97.

But the above theoretical considerations apply to C_v and not C_p. Making use of Eq. [5]

$$c_p - c_v = VT\frac{\alpha^2}{\beta} \qquad [5]$$

where V is the specific volume, α the cubical coefficient of thermal expansion and β the compressibility, it is possible to calculate the difference between C_p and C_v for those polymers whose compressibility has been measured. *Weir* (13) has measured the compressibility of a low density polyethylene at high pressures, above 1000 atm., see also (12), but it is the compressibility at atmospheric pressure that should be used in Eq. [5]. From a graph of *Parks* and *Richards* (14) this compressibility is estimated to be 4×10^{-5} atm.$^{-1}$ at 0°C. *Raff* and *Allison* (12) have collected data for the cubical thermal coefficient of expansion of a low density polyethylene. At 0° C., α is equal to 5.5×10^{-4} deg.$^{-1}$. Using these values for α and β, the difference, $c_p - c_v$, turns out to be 0.0544 cal. g.$^{-1}$ deg.$^{-1}$. Hence to compare the theoretical value of $2R$ with the data of table 1 0.76 should be added to 3.97. The result is 4.74. In the case of crystalline Marlex-50[1]), α is given by the Phillips Company as 3.9×10^{-4} deg.$^{-1}$, but the compressibility is not known. *Parks* and *Richards* (14) state that the volume compressibility of $C_{29}H_{60}$ is about one-tenth that of ordinary polyethylene as judged from the measurements by *Müller* (15) of the change in *X*-ray spacings of the unit cell under pressure. Thus both α and β for Marlex-50 are smaller than α and β for low density polyethylenes, but in the absence of an exact value for β, the calculation of $C_p - C_v$ will not be made. *Weir*'s data indicate that the compressibility of a polyester is about 10% less than that of polyethylene and the compressibility of Teflon is 20 or more per cent less. As an approximation in the absence of compressibility data at zero pressure we shall adopt 4.74 as the theoretical classical heat capacity at constant pressure per mole of chain units for two degrees of vibrational freedom.

In the case of Marlex-50, C_p is 5.2 at 0°C., slightly above the value of 4.74 which indicates that there is probably some contribution to the specific heat due to stretching vibrations.

It is interesting to note that the heat capacities per mole of chain atoms for 6 and 6—6 Nylon are also in the neighborhood of 5.2; hence it is reasonable to conclude that the carbonyl group, $C=O$, vibrates as a unit.

Turning to crystalline or isotactic polypropylene it is obvious that the assumption of only two vibrating units per repeating

[1]) Marlex 50 is the registered trade mark of the Phillips Petroleum Co.

Table 1

Heat Capacity, C_p, per Vibrating Unit at 0°C.

Name of Polymer	Ref.	Repeating Unit	Pretreatment or Condition	No. of Vibrating Units Assumed	c_p at 0° cal. g^{-1} T^{-1}	C_p at 0° cal. $mole^{-1}$ T^{-1}
Polyethylene (Marlex-50)	(2)	$-CH_2-$	Annealed (93% Cryst.)	1	0.373_9	5.24
„	(2)	„	Amorphous	1	0.545_5	7.65
Low Density Polyethylene	(3)	„	53% Cryst.	1	0.475_5	6.67
„	(3)	„	Drawn	1	0.454_0	6,37
Polypropylene	(6)	$-CH(CH_3)-CH_2-$	Isotactic	2	0.369_1	7.77
				3		5.18
Teflon	(4)	$-CF_2-$	Granular	1	0.220	11.00
				3		3.67
„	(4)	„	Drawn	1	0.225	11.25
				3		3.75
Polyvinyl Chloride	(5)	$-CH_2CHCl-$	Annealed	2	0.204_8	6.40
				3		4.27
„	(5)	„	Above T_g	2	0.236_5	7.39
				3	(estimated)	4.93
Polyethylene sebacate	(7)	$-OCH_2CH_2O-$ $-C(CH_2)_8C-$ (O, O)	Annealed above T_g	14	0.415_8	6.78
				16		5.93
Polyethylene terephthalate	(1)	$-OCH_2CH_2O-$ $-C_6H_4-C-$ (O, O)	Annealed	14	0.239_9	3.29
				12		3.84
				9		5.12
				7		6.59
Polyethylene terephthalate	(1)	$-OCH_2CH_2O-$ $-C_6H_4-C-$ (O, O)	Amorphous below T_g	9	0.250	5.34
„	(1)	„	Drawn Annealed	9	0.243_1	5.19
„	(1)	„	Drawn Amorphous below T_g	9	0.252_5	5.39
6-Nylon	(8)	$-N(CH_2)_5-C-$ (H, O)	Annealed	7	0.325	5.25
				8		4.60
„	(8)	„	Drawn Annealed	7	0.330_5	5.34
				8		4.67
6-6-Nylon	(9)	$-N(CH_2)_6-N(H)-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-$	Annealed	7	0.327	5.29
			Drawn	7	0.300	4.85

unit is incorrect, but that the assumption of three vibrating units leads to a value of C_p of 5.2 cal. deg.$^{-1}$ mole^{-1} in agreement with that of crystalline polyethylene and also with the C_p's of the highly crystalline (about 70%) Nylons.

In the case of poly(tetrafluoroethylene) or Teflon, it is neither correct to assume that the repeating unit vibrates as a single group nor that each atom vibrates independently. Poly(vinyl chloride) is like Teflon if the hydrogen atoms are ignored. Inasmuch as the glass temperature, T_g, for poly(ethylene sebacate) is below — 80°C (11), and as the annealed material probably had a crystallinity less than 57%, the heat capacity per mole of chain atoms would be expected to be greater than 5.2. Actually, the value of

6.8 given in table 1 is close to that for partially crystalline low density polyethylene. 6.7, as might be expected.

Poly(ethylene terephthalate) which is called Terylene[2]) in Great Britain and Dacron[2]) in the United States is interesting because of the phenyl group in the chain. Of all the values of C_p given in table 1 that of 5.1 calculated assuming 9 vibrating units per repeating group comes closest to the 5.2 of polyethylene. This is equivalent to assuming that the vibration of the phenyl groups can be represented by three vibrating units.

From a study of the data of table 1 it can be seen that drawing the polymer into a fiber structure has little if any influence on the absolute magnitude of the specific heat. Much more important are the crystallinity of the polymer and whether or not the temperature is above or below T_g. The latter is only of significance for polymers containing a large fraction of amorphous material. Decreasing the crystallinity increases the specific heat and raising the temperature above T_g raises it as would be expected because in both instances the polymer is brought closer to the liquid condition.

3. The Glass Transition in Copolymers of Poly-(ethylene terephthalate-sebacate)

The subject of glass transitions (Einfriererscheinungen) has been ably reviewed by *Jenckel, Münster* and *Würstlin* (16). In the absence of a sound theory of glass transition phenomena it is difficult to give an exact definition of the glass transition temperature, T_g. This temperature is usually estimated by finding the intersection of straight lines drawn through the experimental points on a specific volume temperature plot above and below T_g. A corresponding method using thermochemical data would be to utilize enthalpy-temperature plots. However, inasmuch as the specific heat above and below the glass transition is not constant, the enthalpy-temperature lines have a definite curvature to them. The same is true for volume temperature plots as has been recently pointed out (19). Thus, it is decidedly better to calculate T_g mathematically by simultaneously solving enthalpy equations valid above and below T_g for the temperature of equal enthalpy values, which is T_g. In practice this method fails when crystallization occurs at a temperature so close to T_g that it is impossible to construct an enthalpy-temperature equation for the material above T_g. An example of this is the rapid crystallization of amorphous poly-(ethylene terephthalate) at temperatures close to T_g (1). The enthalpy method also fails in the case of highly crystalline materials when the magnitude of the glass transition is so small that the change in slope of the enthalpy-temperature curves is barely detectable.

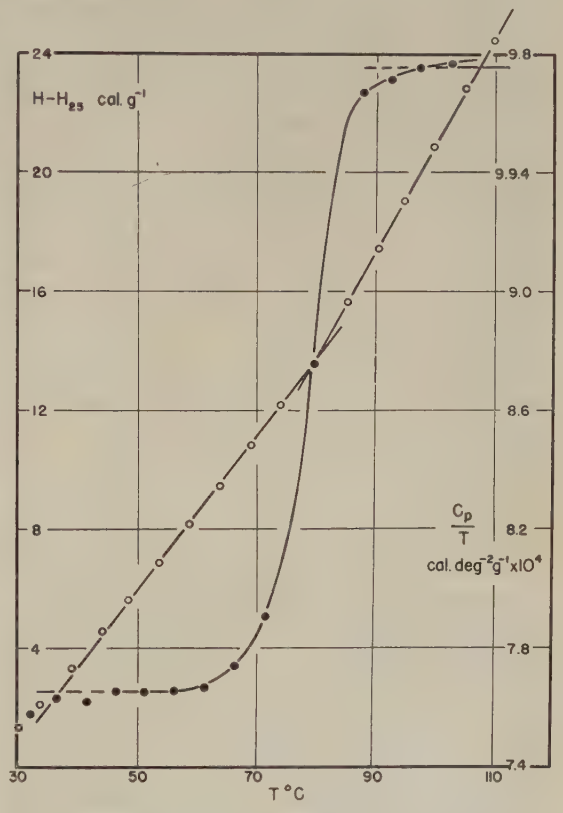


Fig. 1. Enthalpy (o) and c_p/T Function (●) of Polyvinyl Chloride as a Function of Temperature

A more sensitive method of locating T_g consists in plotting the function c_p/T as a function of temperature and taking the temperature at which the rise in c_p/T is half the total rise. Fig. 1 illustrates both the enthalpy curves and a plot of the function c_p/T for polyvinyl chloride (5) as a function of the temperature in the neighborhood of the glass transition. As can be seen from the data of table 2, the T_g's as determined from the half rise in c_p/T and from the simultaneous solution of the enthalpy-temperature equation are in satisfactory agreement. The advantage of using

[2]) These are the registered trade marks of the Imperial Chemical Industries, Ltd. and of the E. I. du Pont de Nemours and Company, respectively.

the c_p/T function to estimate T_g is seen in the case of the flake and undrawn filaments of 100/0 poly(ethylene terephthalate) where no enthalpy data can be obtained for the amorphous state above T_g due to the rapid onset of crystallization.

Table 2
Glass Transition Temperatures
T_g in °C.

Polymer	From Enthalpy Equations	From c_p/T Function	$\Delta\left[\frac{c_p}{T}\right]$ at T_g cal. deg.$^{-2}$ g.$^{-1}$ · 10^4	w_c %
Polyvinyl Chloride	79.2	79.5	2.15	
Poly(ethylene terephthalate)				
Flake		69	1.90	9
Undrawn Filaments		69	2.30	6
Pre-Melt Annealed Fibers	86.5	87.7	0.58	59
Annealed	65.8	71	0.5	75
Poly(ethylene Terephthalate-Sebacate) Copolymer				
80/20 Quenched	21.3	20.0	2.80	0
80/20 Low Temperature Crystallized	22.2	21.5	1.9	15
80/20 Annealed	—1.4	—1.0	1.4	23

In certain cases T_g seems to be independent of the extent of crystallinity (19, 20). This would be expected if the crystallization does not change the physical state or the chemical constitution of the amorphous phase. However, as *Würstlin* (21) has pointed out, a large number of small crystals indispersed throughout the glassy phase can act like links in a network, thereby diminishing the chain length of the mobile sections and raising the glass transition temperature. *Kolb* and *Izard* (32) found that annealing poly(ethylene terephthalate) raised T_g from 67 to 81 °C possibly for this reason. In the research of *Smith* and *Dole* (1) no great effect of crystallinity on T_g could be noted, but the rise in c_p at T_g for the annealed sample was so slight that the data are not accurate enough for any close comparisons to be drawn.

In the research on polyethylene terephthate (1) it was hoped that the influence of fiber orientation on the large glass transformation in the amorphous phase could be investigated. Unfortunately for this idea it was found that orientation of the amorphous chains into a fiber structure greatly promoted the crystallization to the degree that crystalization occurred at 50 °C below T_g and about 40° below the temperature at which crystallization was observed in the unoriented sample. Thus, before the amorphous filaments could be heated to T_g, crystallization occurred, and the rise in c_p at T_g was obliterated. If the oriented but amorphous fibers were carefully annealed just below the melting point at 210°, their crystallinity greatly increased, as judged not only from specific heat data, but also from an X-ray crystal structure diagram. In the condition of being both oriented and crystallized, T_g definitely rose to 87°. We attribute this rise to strains introduced into the amorphous region by the combined effect of cold drawing and crystallization.

Turning now to copolymers, *Edgar* (18) estimated T_g for a series of quenched copolymers of poly(ethylene terephthalate and sebacate) by studying the temperature coefficient of the rate of penetration by a penetrometer into the samples. He found 69° for the pure polyethylene terephthalate and 23° for the 80/20 quenched compound in good agreement with the data of table 2. The glass transition temperature was found to be a decreasing linear function of the number of p-phenylene groups per 100 aliphatic chain atoms.

It is interesting to note that the data of table 2 prove unequivocally that annealing the 80/20 copolymer lowers T_g. This can be partially understood when it is realized that as crystallization proceeded, the concentration of sebacate segments in the amorphous regions increased. As the crystallinity of the annealed 80/20 copolymer was about 23% by weight, the mole percentage of sebacate units in the amorphous regions must have increased from 20 to 26%. From *Edgar*'s data (11) this would cause T_g to be lowered from 23 to 13°. The discrepancy between the 13° of this calculation and the value of —1.0 °C. given in table 2 may be due to an incorrect estimate of the crystallinity or it possibly results from the fact that the number distribution of free sequences of terephthalate units in the amorphous part of the annealed 80/20 copolymer where its mole percentage was 74% undoubtedly was different from the number distribution of free sequences of terephthalate segments that an initially amorphous 74/26 copolymer would have. *B. Wunderlich* of this laboratory

is now calculating on a statistical basis, the change in the free sequence distribution on crystallization. By free sequence we mean the continuous array of terephthalate units along the chain between sebacate segments.

Another explanation (17) for the very low T_g for the annealed 80/20 copolymer may be that the crystals which formed on annealing and which might have acted as cross links to increase T_g (although the rather low percentage of crystallinity might not have been great enough to produce this effect), had flexible sebacate segments adjacent to the crystal ends, thus imparting a greater degree of flexibility to the amorphous chains than if the neighboring segments to the crystal ends had been randomly an 80/20 mixture of terephthalate and sebacate units. Unfortunately, this whole discussion of T_g for the annealed 80/20 copolymer is rather speculative because the estimate of 23% crystallinity may be too low. The specific heat work on the terephthalate-sebacate copolymer system is continuing in the hope that the limits of uncertainty in the present data will be narrowed.

From a study of the melting behavior of the 80/20 copolymer of polyethylene terephthalate and sebacate (17) it became clear that the semi-crystalline material that formed at a low temperature, 57 to 60°C., was quite different in its physical properties from the more nearly equilibrium material formed at high temperature during the slow annealing treatment. One difference is seen in the glass transition temperature of the low temperature crystallized material, table 2. This material was formed by heating the quenched 80/20 copolymer to about 75° and holding it at that temperature for four hours before cooling it again slowly to —20°C. for the specific heat measurements. Previous tests had shown that the 58° crystallization was complete in two hours. Within the limits of experimental error the glass transition temperature was the same as that of the initial quenched 80/20 copolymer. Thus the "cold crystallization" which occurred to the extent of approximately 15% by weight had no effect on T_g in contrast to the annealed type of crystallization which lowered T_g by about 22°. The negligible effect of the cold crystallization on T_g probably results from the random nature of the crystallization, i. e., the crystals that formed had a random mixture of terephthalate and sebacate segments adjacent to their ends. Another and additional explanation is that the tendency of T_g to be raised by the formation of crystals was just balanced by the lowering of T_g due to increase in the percentage of sebacate segments in the amorphous regions. Inasmuch as 70% crystallization had little effect on increasing T_g in the case of the pure poly(ethylene terephthalate) (1), the small extent of crystallinity in the cold crystallized material probably had negligible effect on changing T_g.

Not only is the *temperature* of the glass transition influenced by the pretreatment of the polymer, but even more does the *magnitude* of the increase in c_p at T_g depend upon the previous history of the polymer. Because the glass transition phenomena do not occur in the crystalline phase, as is well known, it is to be expected that the increase in c_p at T_g would be a function of the crystallinity. The function c_p/T is the slope of the entropy-temperature curve, thus

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_P = \frac{c_p}{T} . \qquad [6]$$

The change in c_p/T measures, therefore, the increase in the rate at which the entropy increases with the temperature,

$$\Delta\left[\frac{c_p}{T}\right] = \Delta\left[\left(\frac{dS}{dT}\right)_P\right]. \qquad [7]$$

Fig. 2. illustrates a plot of $\Delta\ (c_p/T)$ as a function of the crystallinity where it can be seen that there is a marked reduction in $\Delta\ (c_p/T)$ as the crystallinity increases. In many cases c_p/T passes through a maximum as the temperature rises just above T_g before the curve levels off. This effect, for which there is at present no explanation,

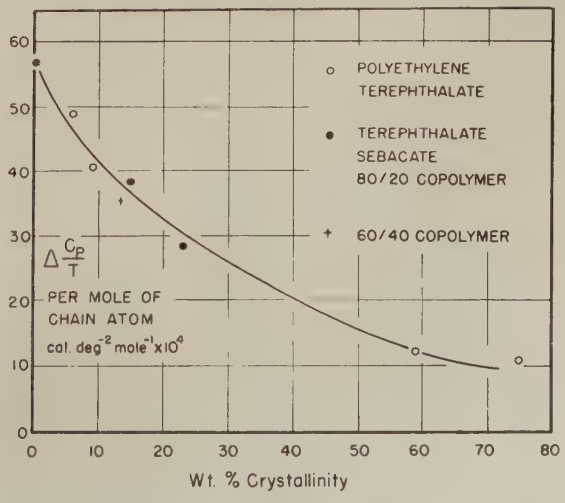


Fig. 2. Relationship between Increment in c_p/T Function and the Weight % Crystallinity

introduces considerable uncertainty into the exact evaluation of $\Delta (c_p/T)$ at T_g.

In the one case where the effect of fiber structure on the magnitude of $\Delta (c_p/T)$ has been measured, the rise in c_p/T at T_g was abnormally low. Thus, orientation of the long polymer chains into a fiber structure lowers the magnitude of the glass transition as does crystallization. This lowering of $\Delta (c_p/T)$ due to fiber-like orientation can be seen more clearly from a comparison of values of $\Delta (c_p/T)$ calculated per mole of vibrating units in the amorphous part of the polymer. Table 3 gives these data.

4. Relationships between the Specific Heats and Crystallinity of Copolymers

From the theoretical standpoint crystallization in copolymers can approach either one of two limiting cases. First there is the fundamental thermodynamic type of crystallization, *Type I* crystallization, which at all temperatures is the kind of crystallization that exists at equilibrium. Assuming a reasonable model for such crystallization in copolymers and making use of a few simplifying assumptions *Flory* (22) has developped an important statistical theory for equilibrium crystallization. This theory introduces a parameter, σ_e, for the interfacial free energy per mole of chain ends between the crystals and melt at the end of the crystals. It is assumed that the crystals grow so large laterally that the interfacial free energy at the sides of the crystals is negligible with respect to the bulk free energy. For mathematical simplicity it is also assumed that the heat of fusion per crystallizing unit, ΔH_u, and σ_e are independent of temperature and composition of the melt. If a copolymer may be described as consisting of A and B-segments having mole fractions X_A and X_B and randomly distributed along the molecular chains with the A-segments present in sufficiently large concentration to crystallize instead of the B-segments crystallizing, then the central idea of *Flory*'s theory is that the fraction of A-segments which have crystallized at any one temperature will depend on the activity of the A-segments in the melt as well as upon the length of the crystal, which is measured by the number of A-segments in sequence. The theory is developped for the case that there is no solid solution of B-segments in the crystals of A-units. Such a theory is expected to be more nearly valid the smaller the fraction of crystallinity, inasmuch as when crystallization occurs, the long molecular chains, which may pass through several small crystalline regions, are frozen in place and do not have the mobility required as crystallization takes place for the necessary molecular rearrangements to produce the calculated equilibrium crystallization.

Table 3

Increase in c_p/T at T_g per Mole of Vibrating Units in the Amorphous Regions

Polymer	Molec. wt. per Unit Assumed	$\Delta \frac{c_p}{T}$ Cal. deg.$^{-2}$ mole^{-1} of Residual Melt
Polyvinyl Chloride	20.834	44.8 (assuming no crystallinity)
Poly(ethylene Terephthalate-Sebacate) Copolymers		
100/0 Flake	21.352	44.6
Undrawn Filaments	21.352	52.2
Annealed Filaments	21.352	14.1
Annealed Melt	21.352	45 (Ave.)
80/20 Quenched	20.343	65
Cold Crystallized	20.343	45
Annealed	20.343	42
6/40 Quenched	19.334	58
Annealed	19.334	52

The second limiting type of crystallization, *Type II* crystallization is called by us "cold crystallization". This is the kind of crystallization that can be imagined to occur in a copolymer in the rigid amorphous solid 100 or more degrees C. below the melting point (but above T_g). It is expected that only A-segments that are favorably situated with respect to neighboring A-segments can crystallize. Such crystallization is assumed to occur without any molecular rearrangements, and, presumably, would lead to the production of many small crystallites rather than to a smaller number of larger crystallites as in the *Type I* case.

The melting point, T_m, of the crystals depends upon the size of the crystals and the activity of the crystallizing units in the melt. The maximum melting point of a homopolymer, T_m^0 or of a copolymer, T_m, is the temperature at which crystallites of infinite size are in equilibrium with the melt. As has been frequently pointed out (23), it is difficult to determine experimentally the temperature at which the largest and longest crystallites melt as they are present in rapidly decreasing numbers as their size increases.

The equilibrium maximum melting point of A-crystals in a random copolymer is given by the *Flory* equation (24) for an ideal solution

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln X_A \qquad [8]$$

where X_A is the mole fraction of crystallizing units in the copolymer. The length in the chain direction of a crystal composed of A-segments is limited by the availability of A-segments in a continuous array without any intervening B-segments. The author has shown statistically (25) that the weight average length, $\bar{\varphi}_w$, of free A-sequences in a copolymer composed of A and B units is given by the equation

$$\bar{\varphi}_w = \varphi_0 \left[\frac{1 + X_A}{1 - X_A}\right] \qquad [9]$$

where φ_0 is the length of a single A-segment. From Eq. [9] it is readily seen that the existence of B-segments drastically limits the longitudinal length of A-crystals. Thus, when X_A equals 0.6, $\bar{\varphi}_w$ is only 4 φ_0; i. e. the weight average length of the crystals would be only equal to the length of 4 A-units. This calculation, of course, neglects any considerations of the effect of B-units in changing the activity of the A-units in the melt which is of importance in *Type I* crystallization. In the case of *Type II* crystallization, the crystallization occurs at temperatures sometimes 200° or more below T_m^0 and so far below T_m that the production of crystals depends more on nucleation and rate of crystal growth than upon the melt activity. *B. Wunderlich* (17) has developped statistical equations for crystallite size distribution in the case of Type *II* crystallization.

The melting point of a crystal depends upon its size as well as upon the activity of its units in the melt. The effect of decrease in crystal size upon the melting may be derived in the following way (26). Consider a cyclic process in which first, one gram of liquid is frozen to a solid in the presence of excess liquid under equilibrium conditions at its melting point, T_m^0. The solid is next broken up into minute crystals, but in order to maintain equilibrium with the excess liquid phase it is necessary to cool the system to the temperature $T_m^0 - dT$. The increment in free energy in cooling the bulk solid is $S_{S,B}\, dT$ where $S_{S,B}$ is the entropy per gram of the bulk solid; and the increment in free energy per gram due to increase in interfacial area by the amount dA cm² is $\sigma\, dA$ where σ is the interfacial free energy per cm². The subdivided solid is then melted under equilibrium conditions at temperature $T_m^0 - dT$ and the liquid formed is finally heated from $T_m^0 - dT$ to T_m^0 with the increase in free energy $-S_{L,B}\, dT$. Equating the sum of all of the free energy changes to zero yields the differential equation

$$dT = \frac{\sigma\, dA}{\Delta S_f} \qquad [10]$$

where dT is the lowering of the freezing point and ΔS_f is the entropy of fusion of the bulk crystals per gram. To illustrate the order of magnitude of the freezing point lowerings produced by increase in interfacial area, let us calculate ΔT for a cylindrical crystal three polyethylene terephthalate segments long, φ equal to 3 φ_0 where φ_0 is 10.75 Å (27), and 17.8 Å in diameter (the diameter of three unit cells in the b-direction).

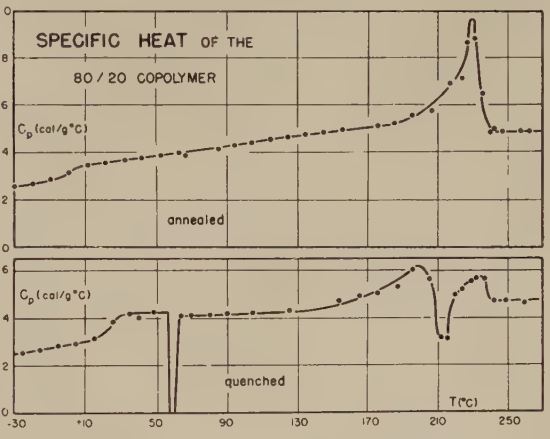


Fig. 3. Specific Heat of the Annealed and Quenched 80/20 Copolymer of Poly(ethylene Terephthalate-Sebacate) as a Function of the Temperature

The surface area of such an imaginary cylinder is 1.8×10^{-13} cm² per cylinder or 1.55×10^{10} cm²g^{-1}. The end areas have been omitted from consideration because of uncertainty regarding the value of the interfacial tension between crystal and melt where the molecular chains make the transition between the two phases. Assuming the entropy of fusion to be independent of temperature, the value (1) of ΔS_f equal to 0.055 cal. deg.$^{-1}$g.$^{-1}$ can be adopted. If σ is arbitrarily taken as 10 ergs/cm²., the freezing point lowering is calculated to be 67°. Because of the assumptions involved, this calculation is, of course, only hypothetical.

The above calculation demonstrates that with exceedingly small crystals, the freezing

point can be most significantly lowered. Proof of this is seen in the fact that the poly-(ethylene terephthalate) crystals when crystallized from the rigid amorphous 80/20 copolymer at 58 to 60 °C., melt completely around 200 °C. about 40 to 50° below the maximum melting point calculated from Eq. [8]. Fig. 3 illustrates the specific heat of the quenched 80/20 copolymer of poly-(ethylene terephthalate—sebacate) where the sharp drop in specific heat at 60° to a slightly negative value, —0.0062, proves the occurrence of the *Type II* crystallization. The rise in the specific heat to a maximum at 200° was due to the melting of the *Type II* crystals, while the minimum at 215° can be interpreted as demonstrating the occurrence of a significant amount of Type I crystallization. The latter type crystals melted at higher temperatures yielding the second maximum in the c_p—T curve at 235° and a maximum melting point temperature around 240°. The upper curve of Fig. 3 illustrates the specific heat of the annealed 80/20 copolymer. In this case there was, of course, no *Type II* crystallization at 58° and only one melting with a peak in the c_p—T curve at 230° and a maximum melting temperature close to 245° which is the theoretically correct value according to Eq. [8] assuming that the heat of fusion of the polyethylene terephthalate crystals is 30 cal. g^{-1}. in the 80/20 copolymer.

The occurrence of a first melting of a polymer followed by recrystallization and a second melting at a higher melting point has been observed before. For example, *Evans*, *Mighton* and *Flory* (28) found that crystals which formed at 55° in the case of poly(decamethylene sebacate) melted entirely at 75° about 5° below T_m°. For the copolyester 70/30 poly(decamethylene adipate-isophthalate) the crystallinity nearly disappeared at 56°, but recrystallization occurred before the final melting. The abnormal lowering of the melting point was attributed to imperfect crystallization. This could equally well have been attributed to the formation of very small crystallites, *Type II* crystallization.

Flory's (22) equation for the weight fraction degree of crystallinity, w_c, is

$$w_c = \left(\frac{X_A}{p}\right)(1-p)^2 p\varphi^* \{p(1-p)^{-2} - e^{-\Theta}(1-e^{-\Theta})^{-2} + \varphi^*[(1-p)^{-1} - (1-e^{-\Theta})^{-1}]\} \quad [11]$$

where p is the probability that an A-group is succeeded by another A-group (taken as the same as X_A in a random copolymer), Θ is a function of the temperature,

$$\Theta = (\Delta H_u/R)\ (1/T - 1/T_m^0) \quad [12]$$

and φ^*, the smallest length of crystallites existing at equilibrium at T,

$$\varphi^* = -\left\{\frac{\ln(DX_A/p) + 2\ln[(1-p)/(1-e^{-\Theta})]}{\Theta + \ln p}\right\} \quad [13]$$

where D can be calculated from the expression

$$D = \exp(-2\sigma_e/RT)\,. \quad [14]$$

The following equation demonstrates the relation between the measured specific heat, c_p, the specific heat of the pure crystalline phase, c_{p_S}, the specific heat of the amorphous phase c_{p_L} and the weight fraction of crystallinity,

$$c_p = c_{p_L}(1-w_c) + w_c c_{p_S} - \Delta H_f \frac{\partial w_c}{\partial T}\,. \quad [15]$$

Here, ΔH_f is the heat of fusion per gram. By differentiating [11] and [13] it is possible to obtain equations for $\partial w_c/dT$ which enable us to calculate (29) the effect on the specific heat of a change of equilibrium crystallinity with temperature.

$$\frac{\partial w_c}{\partial T} = \left[w_c \ln p + \frac{X_A}{p}(1-p)^2 p\varphi^*\left(\frac{1}{1-p} - \frac{1}{1-e^{-\Theta}}\right)\right]\frac{\partial \varphi^*}{\partial T} - \frac{X_A}{p}(1-p)^2 p\varphi^* \frac{e^{-\Theta}}{(1-e^{-\Theta})^2}\left[\frac{2e^{-\Theta}}{1-e^{-\Theta}} + \varphi^* + 1\right]\frac{\Delta H_u}{RT^2} \quad [16]$$

and

$$\frac{\partial \varphi^*}{\partial T} = \frac{\Delta H_u}{RT^2}\left(\frac{1}{\Theta + \ln p}\right)\left[\varphi^* - \frac{2e^{-\Theta}}{1-e^{-\Theta}} - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_u}\right]. \quad [17]$$

As mentioned above the assumption has been made in the derivation of these equations that σ_e and ΔH_u are independent of T and X_A. Inasmuch as the interfacial free energy between crystalline polyethylene terephthalate and its melt or between crystalline polyethylene itself and its melt is not known, D remains an unknown parameter which can be arbitrarily adjusted to fit the experimental data.

Values of w_c and $\delta w_c/\delta T$ when calculated by means of Eqs. [16] and [17] and inserted into Eq. [15] give qualitatively the correct trend of c_p with T in the neighborhood of the melting point in the case of *Type I* crystallization (29). From a quantitative aspect it is interesting to fix the parameter D for a high density polyethylene and then to compare with the data (2) the specific heats calculated from Eq. [15] for a low density polyethylene. In this case we imagine the polyethylene to be a copolymer with the

side chains and end groups, which presumably do not enter into the crystallites, acting as the B units of an A-B copolymer. This point of view has been applied before to explain the broad melting range of polyethylene (28) (3). Fig. 4 illustrates the

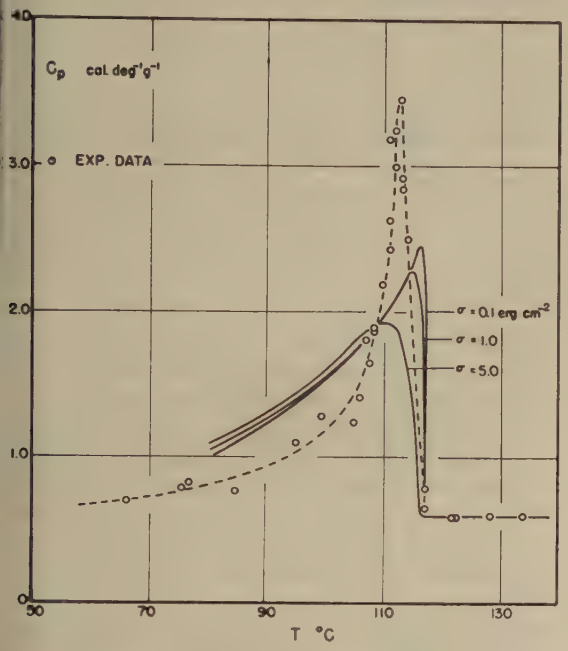


Fig. 4. Specific Heat of a Low Density Polyethylene (o). Compared with Theoretical Curves Calculated according to Eq. [15]. Assuming Different Values of the Interfacial Free Energy, σ

specific heat of a low density polyethylene (I. C. I. Alkathene) as a function of the temperature. The curve for σ_e equal to 5 ergs. cm^{-2}. was calculated using the value of σ_e which gave satisfactory agreement between theory and experiment in the Marlex-50 case (2). As the peak of the curve for the observed values was much higher than the calculated peak, the calculations were repeated for σ_e equal to 1.0 and 0.1 erg. cm^{-2}. It is apparent that no value of σ_e will bring about agreement. Possibly the value of X_A calculated by means of Eq. (8) from the maximum melting point of that sample of polyethylene, T_m, (T_m^0 is the theoretical melting point of polyethylene of infinite chain length, about 410°K.), was too low. The lower the value of X_A, the lower the peak of the specific heat temperature curve and the broader the melting range. If the size of the crystals in the measurements determining T_m was much less than the equilibrium size, T_m would be too low and X_A, too low.

The discrepancy between the calculated c_p values and the observed values at temperatures 20 or more °C. below T_m is to be expected, inasmuch as steric hindrances to molecular reorganization due to partial crystallization would prevent the *Type I* crystallization from becoming complete, as already mentioned above.

5. Increase of Enthalpy on Cold Drawing

It would be interesting to determine the thermodynamic functions, ΔH, ΔS and ΔF of the cold drawing process. This process involves the formation of fibers out of the unoriented partially crystalline polymer by means of chain orientation. It may be done at room temperature, or, as is usually the practice, the drawing process is carried out above T_g in order to avoid excessive breakage of the fibers. It is difficult to measure ΔH inasmuch as it cannot be done directly, because during the drawing process there are both reversible and irreversible heat effects. The liberation or absorption of heat during mechanical cold working has been recently investigated by *Müller* and coworkers (30, 31). However, if the measurements are sufficiently accurate, the difference in enthalpy, ΔH, between the cold drawn polymer and the undrawn, either amorphous or annealed, can be calculated from the differences in enthalpy required to bring each form of polymer into a standard state where all forms have the same enthalpy. It is assumed that all forms of the same polymer have the same enthalpy at the same temperature in the liquid state.

Thus, for example, ΔH of the process for polyethylene at 0°C.,

annealed polyethylene → drawn polyethylene [18]

is given by the equation

$$\Delta H = (H_{\text{drawn at } 0^\circ} - H_{\text{liq. at } 110^\circ}) - (H_{\text{annealed at } 0^\circ} - H_{\text{liq. at } 110^\circ}) . \quad [19]$$

Values of ΔH of the drawing process as calculated in this way, see table 4, are not very accurate because ΔH is a small difference between large numbers. The uncertainty becomes greater when, as in the case of poly(ethylene terephthalate), a slow crystallization occurs during the heating process. It is difficult to make sure that all of the heat of crystallization is measured, especially when the temperature drift due to heat evolution becomes comparable in magnitude to the natural temperature drift of the calorimeter experienced during normal oper-

Table 4

Enthalpy, H, of Polymers in Various Forms Relative to the Liquid Polymer, and Increase in Enthalpy, ΔH, at 0°C. Relative to the Annealed State. Enthalpy in Cal. g^{-1}.

Polymer	Granular		Undrawn Filaments		Drawn Filaments		Annealed Filaments		Melt Annealed	
	$-H$	ΔH	$-H$	ΔH	$-H$	ΔH	$-H$	ΔH	$-H$	ΔH
Polyethylene $H = 0$ at 110°	90.2	1.8			89.2	2.8			92.0	0
Poly(ethylene terephthalate)					115.7 (Cold.)	11.1				
$H = 0$ at 280°	118.2	8.6	115.8	11.0	118.4 (Comm,)	8.4	123.0	3.8	126.8	0
6-6-Nylon $H = 0$ at 275°	177	2.8	176.0	3.8	175.6	4.2			179.8	0
6-Nylon $H = 0$ at 280°	174.4	6.9	175.8	5.5	174.1	7.3	177.3	4.1	181.4	0

ating procedures. These difficulties have been previously discussed (1).

Despite the difficulties and uncertainties of the specific heat measurements, the results of the calculation of ΔH of the drawing process for four different polymers collected in table 4, all show the same trend. The heat content of the drawn fiber is always greater than that of the annealed unoriented polymer. Thus, to convert the annealed crystalline polymer into oriented but usually less crystalline fiber, heat must be absorbed by the polymer to supply the heat of fusion needed by the melting of the crystallites. When the crystallinity of the oriented fiber is very small as in the case of the cold drawn poly(ethylene terephthalate), ΔH of the cold drawing of the amorphous undrawn filaments into fiber form is zero within the limits of experimental uncertainty. If the undrawn filaments are drawn at temperatures above T_g so that crystallization can partially occur, then the heat content may be less than that of the undrawn filaments as in the case of the commercially drawn polyethylene terephthalate. Or if the drawn filaments are annealed below the melting point so as to preserve the fiber structure, but to increase the crystallinity, the enthalpy goes down (becomes more negative). Thus relative to the highly annealed polyethylene terephthalate, the heat contents of cold drawn, commercially drawn and annealed fibers are 11.1, 8.4 and 3.8 cal. $g.^{-1}$, respectively. These heat contents are in the order of their crystallinities. Hence, ΔH depends chiefly on differences of crystallinity; it is impossible to conclude from the data of table 4, that orientation as such changes the enthalpy of a polymer.

Acknowledgements

The author gratefully acknowledges the support of his specific heat project by the Office of Ordnance Research, U.S. Army, and the help in the preparation of this manuscript given by Dr. *B. Wunderlich*. The data for the several polymers given here could not have been obtained without the help of the following students of the author: *S. Alford, R. M. Hammaker, W. H. Howard, W. P. Hettinger, Jr., N. R. Larson, P. Marx, C. W. Smith, J. A. Wethington, Jr., R. C. Wilhoit, A. E. Worthington*, and *B. Wunderlich*. Gifts of polymers for the research were received from E. I. du Pont de Nemours and Co., Bell Telephone Laboratories, General Electric Co., Hercules Powder Co., Imperial Chemicals Industry, Ltd., Philipps Petroleum Co., and The Visking Corporation.

Summary

1. The absolute value of the specific heats of polyethylene, isotactic polypropylene, polyvinyl chloride, poly(tetrafluorethylene), poly(ethylene sebacate), poly(ethylene terephthalate), copolymers of the latter two, and 6 and 6-6 Nylon are discussed from the standpoint of the number of vibrating units per chain atom. Qualitative agreement is obtained on the assumption that each chain atom has two classical degrees of vibrational freedom.

2. The glass transition temperatures and the increase in c_p/T at the glass transition temperature are shown to be functions of the composition of the amorphous regions, magnitude and type of crystallinity and chain orientation. T_g is increased and $\Delta c_p/T$ decreased by fiber orientation while T_g may be increased, decreased or unchanged by crystallization. As the concentration of B-units in the amorphous regions of an A-B copolymer increases on crystallization, T_g decreases, but $\Delta c_p/T$ per mole of residual melt remains about constant. It is concluded that T_g is more conveniently determined from a c_p/T versus T plot than from H-T curves.

3. Crystallinity is shown to be of two types, that which is produced under equilibrium conditions,

Type I crystallinity, and that which results from random crystallization in the frozen amorphous regions many degrees below the melting point, *Type II* or "cold" crystallinity. Both *Type I* and *Type II* crystallization can be observed and studied in the 80/20 copolymer of poly(ethylene terephthalate-sebacate). T_g is lowered in the case of *Type I* crystallization, but unchanged in the case of *Type II*. The melting point of *Type II* crystals is lowered 30 or 40° from the equilibrium melting point because of the small size of the crystals produced.

4. Cold drawing or chain orientation produces no significant change in the heat content of the polymer provided that no changes in crystallinity occur. The observed values of ΔH for the cold drawing process are thought to be due to changes in crystallinity.

References

1) *Smith, C. W.* and *M. Dole*, J. Polymer Sci. **20**, 37 (1956).
2) *Wunderlich, B.* and *M. Dole*, J. Polymer Sci. **24**, 201 (1957).
3) *Dole, M.* and *W. P. Hettinger, Jr., N. R. Larson,* and *J. A. Wethington, Jr.*, J. Chem. Phys. **20**, 781 (1952).
4) *Marx, P.* and *M. Dole*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4771 (1955).
5) *Alford, S.* and *M. Dole*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4774 (1955).
6) *Dole, M.* and *R. M. Hammaker* (Unpublished).
7) *Wunderlich, B.* and *M. Dole*, J. Polymer Sci. (In Press.).
8) *Marx, P.* and *C. W. Smith, A. E. Worthington* and *M. Dole*, J. Phys. Chem. **59**, 1015 (1955).
9) *Wilhoit, R. C.* and *M. Dole*, J. Phys. Chem. **57**, 14 (1953).
10) *Pitzer, K. S.*, J. Chem. Phys. **8**, 711 (1940).
11) *Edgar, O. B.*, J. Chem. Soc. **1952**, 2638.
12) *Raff, R. A. V.* and *J. B. Allison*, High Polymers-Vol. XI. Polyethylene (New York 1956).
13) *Weir, C. E.*, J. Res. Nat'l. Bureau of Standards **46**, 207 (1951).
14) *Parks, W.* and *R. B. Richards*, Trans. Faraday Soc. **45**, 203 (1949).
15) *Müller, A.*, Proc. Roy. Soc. **178A**, 227 (1941).
16) *Stuart, H. A.*, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955).
17) *Wunderlich, B.*, Doctoral Dissertation, Northwestern University (Evanston, Illinois 1957).
18) *Edgar, O. B.*, J. Chem. Soc. **1952**, 2638 and *E. Ellery*, J. Chem. Soc. **1952**, 2633.
19) *Hoffman, J. D.* and *J. J. Weeks* (to be published).
20) *Boyer, R. F.* and *R. S. Spencer*, J. Applied Phys. **15**, 398 (1944).
21) Ref. (16), p. 648.
22) *Flory, P. J.*, Trans. Faraday Soc. **51**, 848 (1955).
23) See, for example, *Flory, P. J.* and *L. Mandelkern*, J. Polymer Sci. **21**, 345 (1956).
24) *Flory, P. J.*, Principles of Polymer Chemistry, p. 570 (Ithaca, N.Y. 1953).
25) *Dole, M.*, J. Polymer Sci. **19**, 347 (1956).
26) See, for example, *Epstein, P. S.*, Textbook of Thermodynamics (New York 1937) p. 216.
27) *Daubeny, R.* de *P., C. W. Bunn* and *C. J. Brown*, Proc. Roy. Soc. **A 226**, 531 (1954).
28) *Evans, R. D., H. R. Mighton* and *P. J. Flory*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2018 (1950).
29) *Dole, M.* and *B. Wunderlich*, J. Polymer Sci. **24**, 139 (1957).
30) *Müller, F. H.* and *K. Jäckel*, Kolloid-Z. **129**, 145 (1952).
31) *Müller, F. H.* and *A. Engelter*, Kolloid-Z. **149**, 126 (1956).
32) *Kolb, H. J.* and *E. F. Izard*, J. Applied Phys. **20**, 564 (1949).

Diskussion, Leitung: *A. Münster* (Frankfurt a. M.) und *F. H. Müller* (Marburg)

M. Dole (Evanston/Illinois):

Einleitende Bemerkungen

If you will be kind enough to permit it, I should like to tell you first of all about some new results which were presented at the American Chemical Society meeting in San Francisco last week. *Mandelkern* [*D. E. Roberts* and *L. Mandelkern*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1289 (1958)] and his colleagues at the National Bureau of Standards have found that the introduction of cross-links into natural rubber by gamma-ray irradiation markedly lowers the melting point, partly because of the reduction of the activity of the crystallizing units in the melt, but more importantly because of the reduction in crystallite size. If the rubber is oriented (racked-rubber) during the irradiation, the melting point is not lowered to as great an extent by the cross-linking as in the case of the unoriented rubber because in this case the cross-links partly impose a permanent order on the long rubber chains, an order which persists into the liquid region, thereby lowering the entropy of fusion and raising the melting point as compared to that of the unracked rubber. Similar effects were observed between polyethylene irradiated in the disordered liquid and ordered crystalline states.

This work of *Mandelkern* is related to some of our own studies in which we have shown that the introduction of cross-links and end-links into a linear polyethylene by gamma-ray irradiation inhibits crystallization if the irradiated polyethylene is melted and then allowed to recrystallize. We have found [J. Am. Chem. Soc. **80**, 2595 (1958)] that for doses up to about 8×10^{20} e.v.g.$^{-1}$ no increase in amorphous content can be detected during irradiation at room temperature, but if the polyethylene is melted and recrystallized subsequent to the irradiation, the amorphous content markedly increases. About 30 methylene groups per chain are inhibited from crystallizing by each branch point introduced by the irradiation.

A. Münster (Frankfurt/Main):

Would you give us a short review of your lecture yesterday?

M. Dole (Evanston/Illinois):

I should like to emphasize one important aspect of crystallinity in polymers which has rather been neglected hitherto, and this is the relationship of crystallite size to the melting point. Assuming that both the entropy of fusion per gram, ΔS, and the interfacial tension between a crystal and its melt, γ, are independent of temperature, it is easy to show that the lowering of the melting point, $-\Delta T$, due to increase in the interfacial area per gram, ΔA, is given by the equation,

$$\Delta T = -\gamma \frac{\Delta A}{\Delta S} .$$

When a crystal of polyethylene terephthalate is so small that the crystal is about 4 repeating units long and 50 Å in diameter, a melting point lowering of 34°C is calculated if γ is assumed to be 10 dynes cm^{-1}.

Unfortunately, we have no exact knowledge either of crystallite sizes or of the interfacial tensions.

A. Münster (Frankfurt/Main):

Ich eröffne jetzt die Diskussion über das Hauptreferat, das Herr *Dole* gestern gegeben hat und aus dem er einen wichtigen Punkt nochmals erwähnt hat. Ich würde weiter vorschlagen, daß wir zunächst als Punkt 1 spezifische Wärme pro Schwingungseinheit in den Stoffen diskutieren. – Do you think that it is possible to calculate the frequencies of motion of the atoms in a polymer in terms of normal coordinates?

M. Dole (Evanston/Illinois):

In principle, yes, but the mathematical difficulties would probably be insuperable, unless some simplifying assumptions could be made. A derivation of the equations giving the absolute values of the specific heats of polymers at room temperature has never yet been accomplished. What is necessary is a method for calculating the spectrum of vibrational frequencies that must exist.

F. Schwarzl (Delft):

Sehr interessant wäre, wenn Sie vielleicht einmal den Übergangspunkt der spezifischen Wärme als Funktion z. B. der Erwärmungsgeschwindigkeit untersucht hätten. Man würde ja erwarten, daß auch hier etwas Ähnliches wie eine Relaxationserscheinung auftritt, die vielleicht von der Erwärmungszeit abhängig ist.

M. Dole (Evanston/Illinois):

Our experimental equipment did not permit us to change our heating rate; usually we heated the calorimeter for 10 minutes at the rate of about one deg. min^{-1}, and then waited an hour for thermal equilibrium to be reached. Below the glass transition temperature T_g, and in the liquid range, temperature equilibrium was attained rapidly, but recrystallization just above T_g and in the melting region often occurred very slowly thereby producing very slow heat drifts. These slow heat drifts prevented us from attaining complete equilibrium in some cases. With regard to the effect of heating and cooling rates on specific heat measurements I should like to remind you of the work of *Oblad* and *Newton* [*A. G. Oblad* and *R. F. Newton*, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2495 (1937)] in which they determined the heat capacity of liquid glycerol in the neighborhood of the glass transition temperature by the method of mixtures. This method permits the glassy substance to be held at one temperature as long as desired for thermodynamic equilibrium to be attained. The data so obtained fell on a smooth extrapolation of the curve for the liquid and did not fall rapidly with decreasing temperature as is observed in the usual specific heat method. On the other hand *Gibbs* and *Di Marzio* [*J. H. Gibbs* and *E. A. DiMarzio*, J. Chem. Phys. **28**, 373 (1958)] have developed a statistical theory of the glassy state in which they claim that the glass transition is a true thermodynamic transition. Their theory is based on the chain stiffness theory of *Flory* [*P. J. Flory*, Proc. Roy. Soc. (London) A **234**, 60 (1956)]. Thus, the problems of the nature of the glassy state and of the relationship of the time scale to the specific heat data remain at the present time unsolved.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

In den Formeln für die Berechnung der Größe der spezifischen Wärmen aus den Molekülschwingungen ist, soweit ich verstanden habe, oft die in Richtung der Ketten liegende Schwingung noch nicht ausreichend angeregt, so daß der maßgebende Beitrag aus den Schwingungen senkrecht zur Kettenerstreckung resultiert.

In einer zurückliegenden Arbeit[1]) habe ich als grobes Modell die Vorstellung verwendet, daß die transversalen Schwingungen der Ketten zur kinetisch-statistischen Deutung der gummielastischen Rückstellkraft und auch die Schrumpfung von gerecktem Polystyrol bedingenden Kräfte verursachen. Das ursprüngliche Bild geht übrigens auf *W. Kuhn*[2]) bzw. sogar *Mack*[3]) zurück. Es wurde seinerzeit entgegengehalten[4]), daß für die monomeren Reste die transversalen Schwingungen zur Kette ebenso stark angeregt seien wie die longitudinalen: Das Modell in [1]) wäre also falsch. Wenn ich nun richtig verstanden habe, dann folgt aus den Meßergebnissen der spezifischen Wärme, daß tatsächlich die Schwingungsenergie anisotrop verteilt ist. Das wäre eine nachträgliche Rechtfertigung meiner seinerzeitigen Ableitungen, wobei man über eine später vorgeschlagene Modifikation (*W. Kuhn*) des Bildes durchaus sprechen kann.

M. Dole (Evanston/Illinois):

It is well known that in certain crystalline solids such as graphite [*W. DeSorbo* and *W. W. Tyler*, Phys. Rev. **83**, 878 (1951)] and boron nitride [*A. S. Dworkin*, *D. J. Sasmor* and *P. R. VanArtsdalen*, J. Chem. Phys. **21**, 954 (1953)] the vibrations that determine the specific heat, especially at low temperatures, are only those that are perpendicular to the plane of the sheets of the hexagonal rings that exist in these substances. Thus, these vibrations are strongly anisotropic. I see no reason why they could not also be anisotropic in crystalline polymers.

E. Jenckel (Aachen):

Ich würde zu den Bemerkungen von Herrn *Schwarzl* sagen, daß man, wenn man sich nur für die Änderungen der Einfriertemperatur mit den Abkühlungsbedingungen interessiert, man das experimentell mit dem Volumen oder mit Äquivalentem, z. B. mit Brechungsindexmessungen, einfacher haben kann als mit kalorimetrischen Messungen. Ich möchte in dem Zusammenhang hinzufügen, wenn man teilkristalline Substanzen hat – ich glaube, das ist auch sonst allgemein gefunden worden –, findet man eine kleine Erhöhung der Einfriertemperatur durch die kristalline Vernetzung; wir fanden dies am Polyurethan, bei dem zwischen der Kristallinität, gemessen an der Dichte bzw. am Brechungsindex, und der Einfriertemperatur ein linearer Zusammenhang besteht[5]).

Schließlich: in der Theorie von Herrn *Gibbs* – wenn ich richtig unterrichtet bin – wird behauptet, daß diese Umwandlungstemperatur, die also eine Gleichgewichts-, eine thermodynamische Umwandlungstemperatur sein soll, erheblich, etwa 30, 40 oder 50°, unterhalb der üblichen Einfriertemperatur liegen soll. Nun, in diesem Gebiet, 50° unter der üblichen Einfriertemperatur, kann man eigentlich experimentell nichts feststellen, weil alle Bewegungen so außerordentlich langsam vonstatten gehen. Und so scheint es mir, als wenn diese Theorie etwas akademisch ist.

---

[1]) *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **95**, 138 (1941)

[2]) *W. Kuhn*, Angew. Chem. Kautschuck **14**, 182 (1938), insbes. S. 183 unten.

[3]) *Mack* in *R. Houwink*, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1957).

[4]) *W. Kuhn* und *Grün*, Kolloid-Z. **107**, 248 (1942)

[5]) Diss. *H. Dörffart* (Aachen 1956).

J. Jenckel, *H. Wilsing*, *H. Dörffart* und *H. Rinkens*, Forsch. Ber., Wi. u. Verk. Minist., Nordrh. Westf., Nr. 485.

A. Münster (Frankfurt/Main):

Es ist ja eine alte Streitfrage, ob der Transformationspunkt der Gläser ein Umwandlungspunkt im Sinne der Thermodynamik ist. Es gibt eine große Literatur darüber. Ich glaube, daß es, wenn ich recht verstanden habe, der Standpunkt von Herrn *Dole* ist, und ich glaube, auch Ihrer, daß es sicher keine Phasenumwandlung ist, sondern daß man die scheinbare Unstetigkeit im Ausdehnungskoeffizienten und in der spezifischen Wärme durch immer langsameren Verlauf des Prozesses immer kleiner werden lassen kann, und es ist vernünftig, anzunehmen, daß man sie bei unendlich langsamem Verlauf zum Verschwinden bringen kann. Das schließt aber nicht aus, daß man mit hinreichender Idealisierung, also für den Fall eines sehr schnellen Verlaufs des Prozesses eine Stufe bekommt, annähernd, und diesen Fall dann wiederum doch thermodynamisch behandeln kann. Und dann gelten formal die gleichen Beziehungen wie für eine Umwandlung zweiter Ordnung, die bekannten *Ehrenfest*schen Gleichungen. Das ist von verschiedenen Autoren, zuerst wohl von *Prigogine* thermodynamisch gezeigt worden.

E. Jenckel (Aachen):

Das ist richtig, aber so ist das, glaube ich, bei *Gibbs* nicht gemeint.

A. Münster (Frankfurt/Main):

Gibbs meint einen richtigen Umwandlungspunkt. Und das ist doch wohl zum mindesten experimentell nicht verifizierbar.

E. Jenckel (Aachen):

Sicher nicht.

H. A. Stuart (Mainz):

Es gibt eine Beobachtung am gestreckten Terylen, bei dem die Kristallisation schon etwa 50° unterhalb der Einfriertemperatur einsetzt. Das ist auch ein Hinweis dafür, daß man mit der summarischen Aussage, Kristallisation ist erst oberhalb der Einfriertemperatur möglich, sehr vorsichtig sein muß. In diesem besonderen Falle ist wohl die Erklärung einfach die, daß parallel liegende, aber noch nicht eingeschnappte Kettenstücke keiner besonderen mikro-*Brown*schen Bewegung mehr bedürfen, sondern sich durch reine Torsionsschwingungen in einen Gitterverband einordnen können.

E. Jenckel (Aachen):

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist ja doch mehr oder weniger nur eine Frage der Viskosität. Auch das gewöhnliche Silikatglas, bei dem wir üblicherweise keine Veränderung erwarten, zeigt bei jahrelangem Lagern etwas Kristallisation und wird aus diesem Grunde etwas brüchig. Noch ein anderes Beispiel: beim glasigen Arsentrioxyd soll eine Kristallisation unterhalb der Einfriertemperatur beobachtbar sein. Im Prinzip kann das wohl der Fall sein; denn auch im Glase haben wir noch eine Beweglichkeit, wenn auch nur eine sehr kleine. Im allgemeinen aber ist es sicher so, daß merkliche Kristallisation erst oberhalb der Einfriertemperatur eintritt.

E. Deeg (Würzburg) [mit 2 Abbildungen]:

Zu der Bemerkung von Herrn *Jenckel* kann ich noch einiges ergänzen. Es wurden folgende Kurven gemessen:

Es handelt sich um Quarzglas und um ein Spiegelglas. – Über einen Zeitraum von zwei Jahren zeigt sich eine Veränderung der inneren Dämpfung des Spiegelglases. Das beweist, daß selbst bei Zimmertemperatur eine merkliche Beweglichkeit vorhanden ist, zumindest, wenn das Glas nicht gut gekühlt war. Die innere Dämpfung hat sich immerhin um etwa 100% im Laufe der angegebenen Zeit geändert. Es gilt dabei ein logarithmisches Gesetz, so daß die weitere Veränderung immer langsamer vonstatten gehen wird.

Das Brüchigwerden jedoch rührt wahrscheinlich primär nicht von Kristallisation her, sondern von Verwitterungserscheinungen. Es ist bekannt – ich habe erst kürzlich ein Einmachglas gesehen, das über zwanzig Jahre in Gebrauch war –, daß Glas unter dem Einfluß von Feuchtigkeit, Wasserdampf, Fruchtsäuren usw. von der Oberfläche ausgehend brüchig werden kann, wenn seine chemische Zusammensetzung ungünstig gewählt wurde.

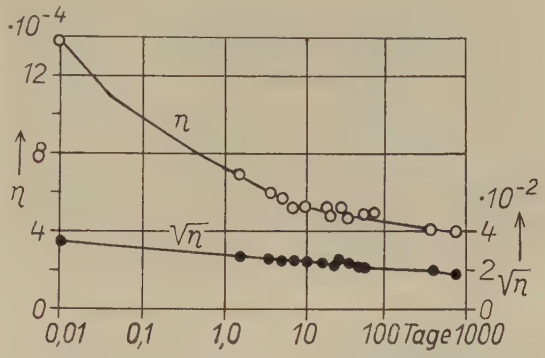


Abb. 1. Zeitliche Änderung der inneren Dämpfung eines Spiegelglases bei Zimmertemperatur. Meßfrequenz rd. 2,2 kHz. Es gilt $\circ = B \ln t_0/t$ mit $\bullet$ = innere Dämpfung, t = Zeit, B und t_0 sind Konstante

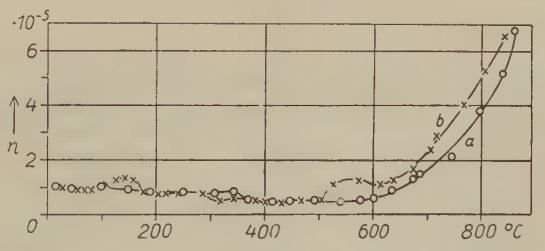


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der inneren Dämpfung zweier handelsüblicher, optisch homogener Quarzgläser

G. W. Becker (Braunschweig):

Ich versuche immer wieder, Beziehungen zwischen mechanischen und thermodynamischen Eigenschaften herzustellen. Und aus den mechanischen Eigenschaften, d. h. am mechanischen Relaxationsverhalten langer Ketten sieht man, daß schon weit unterhalb der thermodynamisch aus dem Ausdehnungskoeffizienten bestimmten Übergangstemperatur ein, insbesondere für genügend tiefe Frequenzen, 10^{-5} Hz beispielsweise beim PVC, Abknicken in dem Dispersionsgebiet bereits etwa 15–20° unter der Einfriertemperatur einsetzt. Meine Frage ist: welche Möglichkeiten bestehen, spezifische Wärmemessungen mit dem mechanischen Verhalten in Verbindung zu bringen? Man mißt mechanisch die Beweglichkeit der Kettenmoleküle, bestimmt eine sogenannte Aktivierungsenergie. Wie weit

besteht eine Möglichkeit, diese mechanisch bestimmten Aktivierungsenergien mit dem Integral der spezifischen Wärme über den Unstetigkeitsbereich in der spezifischen Wärme in Verbindung zu bringen?

F. Schwarzl (Delft):

Betrachtet man das Platzwechselmodell als Beispiel für einen Molekularvorgang, dann läßt sich der Zusammenhang zwischen den Relaxationserscheinungen verschiedener physikalischer Eigenschaften wahrscheinlich gut illustrieren. Beim Platzwechselmodell ergibt eine Diffusion von Mulde 1 in Mulde 2 eine mechanische Relaxationserscheinung, handelt es sich um die Bewegung polarer Gruppen, so ergibt sich auch gleichzeitig eine dielektrische Relaxationserscheinung. Sind die Energieniveaus in Mulde 1 und 2 verschieden, dann wird man den Diffusionsvorgang auch bei der Messung des Wärmeausdehnungskoeffizienten wiederfinden. Schließlich läßt sich auch die innere Energie (und alle anderen thermodynamischen Größen)des Platzwechselmodelles, berechnen. Man darf daher erwarten, auch einen „Sprung" in der spezifischen Wärme theoretisch ableiten zu können.

Diese Berechnungen sind bis jetzt noch nicht im einzelnen durchgeführt worden, und man kann daher noch nicht sagen, wie die physikalischen Eigenschaften untereinander zusammenhängen werden. Daß ein solcher Zusammenhang jedoch besteht, erscheint uns gewiß.

G. W. Becker (Braunschweig):

Energieinhalt und Aktivierungsenergien sollten zusammenhängen.

F. Schwarzl (Delft):

Wenn ein solcher Zusammenhang besteht, dann ist er jedoch wahrscheinlich sehr kompliziert.

K. H. Illers (Aachen):

Herr *Becker* sagte, daß man nur bei sehr langsamen Schwingungen diese Effekte unterhalb der Einfriertemperatur erreichen kann. Das ist eigentlich selbstverständlich. Für langsame Schwingungen habe ich sozusagen eine sehr große Versuchszeit vorgegeben. Je nachdem man im mechanischen Versuch die Versuchszeit kleiner, gleich oder größer als im thermischen Versuch macht, wird die Einfriertemperatur niedriger, gleich oder größer als die charakteristische Temperatur des mechanischen Experiments sein. Und man kann vielleicht noch dazu sagen, daß in beiden Versuchen – im molekularen Bild gesehen – eigentlich dasselbe passiert: die Umlagerung von Kettensegmenten. Der Unterschied zwischen dem mechanischen und dem thermischen Versuch ist der, daß die Gleichgewichtsstörung im thermischen Versuch hervorgerufen wird durch eine (plötzliche) Temperaturänderung, im mechanischen Experiment durch (plötzliches) Anlegen einer Spannung. Meist ist im mechanischen Experiment die Gleichgewichtseinstellung noch überlagert durch die thermische Gleichgewichtseinstellung, falls man vor Durchführung des mechanischen Experiments diese nicht abwartet. Diese Überlagerung ist aber nur unmittelbar unterhalb der Einfriertemperatur kritisch, weil bei genügendem Abstand von dieser die Volumennachwirkung so langsam verläuft, daß das Gleichgewicht in experimentell möglichen Zeiten nicht mehr erreicht werden kann. Diese beiden Arten der Gleichgewichtseinstellung oder auch die zugehörigen Relaxationszeiten sollten sich in dem Maße wie die Volumenviskosität und die gewöhnliche Schubviskosität unterscheiden.

E. Deeg (Würzburg):

Ich habe noch eine Frage an Herrn *Dole*. Haben Sie die durch die spezifische Wärme bestimmten Transformationspunkte der Gläser mit anderen Messungen verglichen, und wie stark sind die Abweichungen dieser Transformationspunkte, verglichen mit den volumetrisch bestimmten Punkten und den aus der elektrischen Leitfähigkeit bestimmten?

M. Dole (Evanston/Illinois):

The glass transition temperature as determined by the specific heat method usually agrees very well with that calculated from thermal coefficient of expansion measurements. With regard to dielectric loss measurements, the glass transition as revealed by the latter, occurs at a higher temperature. [*S. Alford* and *M. Dole*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 4774 (1955)].

K. Wolf (Ludwigshafen):

Man findet mechanisch doch mehrere Beweglichkeiten nach tieferen Temperaturen zu. Man ordnet nun eine bestimmte mechanisch gefundene Beweglichkeit der glass-transition zu. Wie Herr *Dole* sagte, setzen oberhalb der betreffenden Temperaturen dann diese Hauptkettenbeweglichkeiten ein. Man findet aber, wie gesagt, mechanisch weitere Beweglichkeiten schon bei tieferen Temperaturen, die sich meistens im mechanischen Spektrum schwächer äußern, doch deutlich vorhanden sind: beim Polymethacrylsäuremethylester, Polyvinylchlorid und bei verschiedenen Polyamiden und vielen anderen. Ist etwas Ähnliches eigentlich mit solchen Wärmemessungen auch gefunden worden, oder ist die Wärmemessung zu unempfindlich, um es zu finden?

E. Jenckel (Aachen):

Doch, das scheint man zu finden. Man findet jedenfalls bei Plexiglas in der Volumenkurve einen, wenn auch schwachen Knick, etwa bei 20°, d. h. in der Gegend des mechanischen Nebenmaximums[1]). Und bei kalorischen spezifischen Wärmemessungen hat Herr *Coenen*[2]) auch an Boratgläsern, also anorganischen Stoffen, Effekte gefunden. Es ist nicht nur ein Knick in der Volumenkurve, sondern auch ein Knick in der Enthalpiekurve, wenn auch schwach, vorhanden. Ich würde soweit gehen – obwohl ich das jetzt experimentell nicht beweisen kann – zu sagen, daß alle diese Knicke Einfriertemperaturen sind, weitere Einfriertemperaturen.

Und so muß es eigentlich auch sein; denn aus den mechanischen Messungen können wir ja gar nichts anderes schließen. Wir sind einig, daß es ein Bewegungsvorgang ist, der eine bestimmte Geschwindigkeit hat. Und bei tieferen Temperaturen verläuft er langsamer. Eben das ist aber das Faktum des Einfrierens.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Also muß man doch mit dem Begriff „Einfriertemperatur" etwas vorsichtig sein. Er kann aufspalten in verschiedene Bereiche nach unten. Dann jedoch liegt darin kein Paradoxon mehr, daß irgendeine spezielle Ordnung nun thermisch unterhalb der Einfriertemperatur, die wir der Hauptkettenbeweglichkeit zuordnen, auftreten kann.

E. Jenckel (Aachen):

Die übliche Einfriertemperatur (Glastemperatur) ist natürlich viel ausgeprägter als diese weiteren „Einfriertemperaturen".

[1]) *K. H. Illers* und *E. Jenckel*, Ber. des Landes Nordrh. Westf. (im Druck).

[2]) *M. Coenen*, Diss. (Aachen 1956).

E. Deeg (Würzburg):

Es besteht bei Silikatgläsern ein Zusammenhang zwischen innerer Dämpfung und Volumen. Man findet z. B. an einem von uns untersuchten Spiegelglas in der Gegend von 120–150° C ein Maximum der inneren Reibung. Und das deckt sich mit einem kleinen Knick in der volumetrischen Kurve.

H. Arnold (Würzburg) [mit 1 Abbildung]:

Auch in der Kleinwinkelstreuung, z. B. bei Terylen, kann man eine Veränderung durch Tempern unterhalb der normalen Kristallisationstemperatur erhalten. Mit der Temperung wird die Intensität der Kleinwinkelstreuung stärker. Außerdem ist das Kleinwinkeldiagramm des verstreckten Terylen anisotrop, derart, daß es in Verstreckungsrichtung aufgeweitet ist. Abb. 1 zeigt die Linien gleicher Schwärzung im Kleinwinkeldiagramm von bei 50° C verstrecktem Terylen. Bei noch höheren Temperaturen ergibt sich ein kontinuierlicher Übergang zu den bekannten Kleinwinkeldiagrammen. Die Bereiche, die bei höherer Temperatur kristallisieren können, sind also schon vorgeformt. Im normalen Weitwinkeldiagramm ist das nicht zu bemerken. Dagegen kann das Kleinwinkeldiagramm diese Veränderungen noch erfassen.

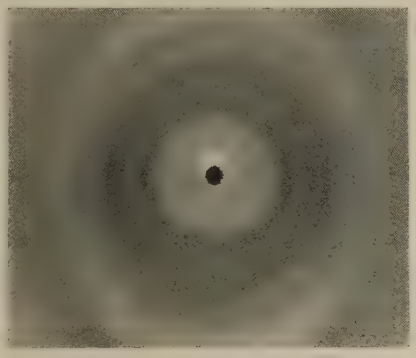


Abb. 1. Vgl. Text

M. Coenen (Würzburg):

Nach den Gleichungen von *Ehrenfest* ist es nicht verwunderlich, wenn bei einer Temperatur, bei der *ein* Vorgang eine Besonderheit zeigt, andere Eigenschaften auch irgendwelche Besonderheiten zeigen. So werden spezifische Wärmen, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität in Zusammenhang gesetzt. Durch die Kompressibilität sind die plastischen Eigenschaften wiedergegeben. Und den anderen entsprechen die thermischen und die volumetrischen Eigenschaften.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Wir haben bei analogen Messungen, wie Herr *Dole* sie durchführt, mit einer etwas abweichenden Methode nicht nur die Kurve für Terylen in allen Einzelheiten verifizieren können, sondern auch reproduzierbar in anderen Fällen, z. B. bei Polystyrol unterhalb der Erweichungstemperatur, reproduzierbare kleine Anomalien gefunden (Abb. im Referat *Müller*, S. 105). Das besagt, daß die thermodynamischen Messungen, also die spezifische Wärme, uns hier eine vielleicht sogar interessante Ergänzung zu dem sonstigen Wissen über Kristallinität geben kann, indem sie viel empfindlicher ansprechen, auch auf gewisse Ordnungen, die man sonst nicht feststellen kann, z. B. gestörte Anordnungen, bei denen Kristallite noch recht unregelmäßig ausgebildet sind, so daß mit Röntgeninterferenzen noch nichts erkannt werden kann, bei Umlagerungen im Kleinen usw. Und das scheint wohl ein Gesichtspunkt, der kalorische Messungen als Ergänzung zu den üblichen Methoden der Untersuchung von Ordnung und Kristallisation wertvoll sein läßt.

A. Münster (Frankfurt/Main):

Wenn ich es recht verstanden habe, ist an einer Stelle in Ihrem Referat, Herr *Dole*, nämlich bei Abb. 3 angegeben, daß die spezifische Wärme einen sehr kleinen negativen Wert annimmt. Ist das richtig? Liegt das außerhalb des experimentellen Fehlers?

M. Dole (Evanston):

That is a result of cristallization because cristallization liberates heat. The liberation of the heat makes ΔT, the rise of temperature of the calorimeter, greater than it otherwise should be. Thus makes the calculated specific heat too small. The data are correct and the effect is much greater than the experimental error.

H. Martin (Marburg/Lahn):

Darf ich fragen, wie lange Sie zwischen zwei Messungen warten. Ich messe mit einer Apparatur, bei der kontinuierlich linear die Temperatur ansteigt. Diese Aufheizgeschwindigkeit kann ich in verschiedener Größe wählen. Ihre Wartezeit zwischen zwei Meßpunkten müßte in gewisser Beziehung zu meiner Aufheizgeschwindigkeit stehen.

M. Dole (Evanston/Illinois):

We usually wait an hour between heating periods or until the temperature-time curves of the calorimeter have become constant in slope. When a slow recrystallization occurs, even after four hours the temperature drift may not have become constant, but in this case we do not wait any longer because the longer the period between heating intervals, the greater the drift correction to the observed temperature rise.

E. Deeg (Würzburg):

Wenn man die Sprunghöhe der spezifischen Wärme vergleicht mit der Konzentration der Komponenten, dann stellt man fest, daß bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit, bei gleicher thermischer Behandlung die Differenz von c_p für Glas und Schmelze beim Eutektikum ein Maximum hat. Und je mehr man von der eutektischen Zusammensetzung weggeht, um so geringer wird der Sprung bei den anorganischen Gläsern, Borat- und Silikatgläsern. Anorganische Gläser, z. B. Natriumsilikat oder -borat, zeigen Eutektika bei verschiedenen Konzentrationen, und für alle diese Konzentrationen, bei denen ein Eutektikum vorliegt, ist der Unterschied in c_p höher als bei Konzentrationen die etwas davon abweichen.

H. Rohleder (Mainz):

Der Verlauf der spezifischen Wärme (Abb. 3 des Vortragstextes) entspricht dem Verlauf der Dichte bei vergleichbarer Versuchsführung.

Erwärmt man eine abgeschreckte Probe, so beobachtet man eine Dichtezunahme, sobald man in einen Temperaturbereich merklicher Kristallisationsgeschwindigkeit kommt; diese Kristallisation läuft bei etwas höherer Temperatur schnell zu einem Endwert. Bei weiterer Erwärmung findet man dann dicht unterhalb des Schmelzpunktes eine Dichteabnahme bzw. teilweises Aufschmelzen. Hält man nach diesem teilweisen Aufschmelzen die Temperatur konstant (oder erwärmt man nur extrem langsam), so beobachtet man erneute Kristallisation (eigene Beobachtung an Polyurethan mit

der Dichtewaage), die offenbar zu einer besseren Ordnung führt, da die Substanz jetzt ein höheres, oberes Schmelzpunktende zeigt. *Jenckel* und *Wilsing* haben schon in einer älteren Arbeit mitgeteilt, daß sie mit dieser Arbeitsweise das Schmelzpunktende von Polyurethan von 181° C auf 190° C „hochtempern" konnten.

Dadurch wäre der Verlauf der spezifischen Wärme dicht unterhalb des Schmelzpunktes erklärt. Es wäre aber eine Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit zu erwarten. Wurden auch Versuche mit verschiedener Aufheizgeschwindigkeit ausgeführt?

M. Dole (Evanston/Illinois):

Nein.

E. Jenckel (Aachen):

Ich kann es nur bestätigen. Ich möchte hinzufügen, man findet sogar kurz unterhalb des Schmelzpunktes, daß die Probe, wenn man sie auf konstanter Temperatur läßt, zunächst in ihrer Dichte abnimmt, daß sie also aufzuschmelzen scheint, und zwar langsam über Stunden. Das Schmelzen braucht also Zeit, was doch ein ungewöhnlicher Vorgang ist. Und dann beobachtet man allmählich, wie das Volumen durch ein Minimum geht. Es entstehen nun die neuen Kristalle, die höher schmelzen, und damit steigt die Dichte wieder an. Das ist also noch detaillierter und außergewöhnlicher, als wir es damals gefunden haben.

E. Deeg (Würzburg):

Dasselbe hat man auch für die Dichte *an*organischer Gläser gefunden. Ich wollte noch fragen, ob die spezifischen Wärmen in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit Unterschiede erkennen lassen. Beides sind ja Zeitvorgänge, das Aufschmelzen sowohl wie das Nachkristallisieren.

M. Dole (Evanston/Illinois):

By a careful measurement of temperature drifts in our calorimeter between the heating periods we can tell whether a slow melting or slow recrystallization is occurring. Usually, one detects slow recrystallization rather than slow melting.

H. A. Stuart (Mainz):

Diese zwei im Referat beschriebenen Kristallisationstypen bei den Mischpolymerisaten, bei denen Sie den anomalen Verlauf der Wärme gefunden haben, müßten ja auch zu einem anomalen Verlauf einer Dispersionskurve des Schubmoduls führen, beim Tempern eines abgeschreckten entsprechenden Hochpolymeren. Es sollte also nicht nur der monotone stufenweise Abfall, sondern zwischendurch auch einmal ein Anstieg des Schubmoduls bei der mechanischen Dispersion zu finden sein. Ich möchte Herrn *Wolf* fragen, ob solche Substanzen untersucht wurden.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Wir kennen das nur bei Hochpolymeren, bei denen durch Unterkühlen die Kristallisation zunächst mehr oder weniger unterdrückt oder gestört ist. Dabei ist es schon lange bekannt.

H. A. Stuart (Mainz):

Und speziell an diesem Beispiel?

K. Wolf (Ludwigshafen):

Speziell dieses Beispiel kenne ich nicht. Aber ich möchte doch hinzufügen, daß dieses ganz scharfe Absinken, wie es bei den spezifischen Wärmen vorkommt, bei mechanischen Untersuchungen nicht beobachtet wurde. Solche scharfen Unstetigkeiten bei Umwandlungsvorgängen kann man gelegentlich jedoch, wie Herr *Schnell* bestätigen wird, im Ultrarot finden. Sie hängen vermutlich mit der Sphärolithbildung zusammen.

E. Jenckel (Aachen):

Sie haben eine Abbildung über Teflon gezeigt. Ist dieser Unterschied von etwa 2° in den Kurven bei 24° reell oder kann das ein experimenteller Fehler sein?

M. Dole (Evanston/Illinois):

I think, that differences are differences in samples.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Es bliebe noch als weiterer Punkt die Frage: Energie oder Entropiedifferenzen bei Kaltverstreckung. Dies kann aber besser heute nachmittag diskutiert werden.

Wollen wir jetzt über das, was Herr *Dole* zusätzlich in seiner Einführung berichtet hat, etwas diskutieren.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Wir kennen aus eigenen Versuchen das Phänomen: Wenn ich ein Polyäthylen beispielsweise bestrahle, und ich halte dabei die Temperatur niedrig, dann ändert sich die Kristallinität nur bei sehr hohen Dosen. Sie ändert sich zunächst normalerweise kaum. Das hat Herr *Schmieder* durch Analyse solcher Proben mit Torsionsschwingungen oder Herr *Hendus* röntgenographisch festgestellt. Wenn ich die gleiche Probe, in der sich die Kristallisation durch die Bestrahlung nicht sehr geändert hat, über die Schmelztemperatur erwärme und wieder abkühle, dann stelle ich fest, daß Kristallisation nicht mehr so stark stattfindet. Also die durch die erzeugten Verzweigungsstellen eingeführte sterische Störung wirkt zunächst im festen Zustand noch nicht. Wenn ich das Material aber quasi verflüssigt habe und will wieder kristallisieren, dann erhalte ich die alte Kristallinität nicht wieder, sondern eine wesentlich verminderte.

Wenn ich nun beim Bestrahlen das Produkt über die Schmelztemperatur heiß werden lasse, und ich kühle ab, dann erhalte ich von vornherein eine stark erniedrigte Kristallisation, die in der Größenordnung etwa der anderen liegt. Ist das, was Herr *Mandelkern* beobachtet hat, ein bleibender Effekt, der bei mehrfachem Schmelzen und Abkühlen bleibt, oder ist das nur dieser sterische Hinderungseffekt?

M. Dole (Evanston/Illinois):

We have observed similar effects mentioned by Mr. *Wolf* [*T. F. Williams, H. Matsuo* and *M. Dole*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2595 (1958)]. On the other hand, the observations of *Mandelkern* [*L. Mandelkern, D. E. Roberts* and *A. F. Diorio*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 500 (1958)] in which an oriented and irradiated fiber of polyethylene elongates on crystallization and contracts on melting are reversible, and can be repeated any number of times.

K. Wolf (Ludwigshafen):

The changed melting-point remains? (*M. Dole*: Yes) And it is sure, that you had the same dose of radiation? (*M. Dole*: Yes.)

A. Lösche (Leipzig):

Was Herr *Dole* beobachtet hat, stimmt an sich gut überein mit dem, was Herr *Übersfeld* mit Hilfe der paramagnetischen Resonanzen beobachtete, und was ich nur kurz andeuten konnte. Man kann sich vorstellen, daß primär bei der Einstrahlung noch keine eigentlichen Vernetzungen stattfinden, sondern daß zunächst einmal Radikale, also freie Valenzen, die sich noch nicht gegenseitig absättigen können, auftreten. Solche Valenzen sind mit paramagnetischen Resonanzen beobachtet worden, und sie sind stabil über viele Stunden, 15–20 Stunden. Sobald man aber die Probe erwärmt, beginnen die Valenzen zu wandern. Sie wandern durch die Proben, und dadurch ist dann die Möglichkeit einer Absättigung und somit überhaupt erst die Möglichkeit zur Bildung von Verzweigungspunkten gegeben. Das ist also durchaus in Übereinstimmung mit dem, was hier eben diskutiert worden ist.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Es wäre also für die kaltbestrahlte Probe die Frage, Herr *Wolf*, wieviel Stunden nach der Bestrahlung Sie Ihre Aufheizung und Abkühlung vorgenommen haben.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Für diesen rein sterischen Effekt spielt das keine besondere Rolle. Aber es ist natürlich klar, daß in einem bestrahlten Material über eine bestimmte Zeit hinweg gewisse Nachwirkungen vorhanden sind. Man weiß ja, daß Radikale eingefroren sind und daß sich unter Umständen durch Eindiffusion von Sauerstoff Peroxyde und andere sauerstoffhaltige Gruppen bilden können und daß die ersteren wieder reagieren können (neben vielen sonstigen chemischen Wirkungen). Und wenn ein Unterschied festgestellt wird, wird er vermutlich auf solche chemischen Ursachen zurückführbar sein.

3.

Aus der Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein

Beeinflussung des dielektrischen und mechanischen Relaxationsverhaltens von Hochpolymeren durch die mechanische und thermische Vorgeschichte

Von H. Thurn

Mit 19 Abbildungen in 22 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 14. Februar 1958)

1. Einleitung

Es ist schon lange bekannt, daß thermische und mechanische Vorbehandlung die physikalischen Eigenschaften der Stoffe teilweise stark verändern kann. In den hochpolymeren Substanzen wird z. B. durch die Verstreckung eine Orientierung der Moleküle bzw. der Kristallite erzeugt, mit der vielfach auch Änderungen der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften verknüpft sind.

Eine solche Veränderung tritt z. B. beim Polystyrol beim Verstrecken auf (9). Das im unorientierten Zustand sehr spröde Polystyrol besitzt nach Warmverstreckung eine relativ gute Reißfestigkeit und eine beträchtliche Flexibilität. Die Vergütung der Polyamide beim Verstrecken gehört wenigstens phänomenologisch ebenfalls zu diesen Effekten (55).

Fast alle heute verwendeten vollsynthetischen Fasern zeigen ihre hohen Reißfestigkeiten und ihre Biegsamkeit erst nach der Verstreckungsbehandlung, obwohl sie auf etwas andersartigen Folgen des Verstrekkungsprozesses beruhen als im obigen Falle (17).

Auch die Wirkung einer thermischen Vorbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften kennt man schon lange. So hat man z. B. beim Herstellen von Spritzgußteilen recht bald erkannt, daß es Zusammenhänge zwischen der Abkühlgeschwindigkeit des Spritzkörpers und seinen anwendungstechnischen Eigenschaften gibt und daß man diese z. B. durch nachträgliches Tempern bei bestimmten, von Stoff zu Stoff verschiedenen Temperaturen in gewissen Grenzen verändern kann (47, 34).

Diese anwendungstechnisch wichtigen Effekte erschwerten zunächst die Reproduzierbarkeit der dielektrischen und vor allem der mechanischen Messungen, weil Proben mit verschiedener Vorgeschichte verschiedene Ergebnisse lieferten. Erst nachdem die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten des mechanischen und dielektrischen Verhaltens der Hochpolymeren erforscht waren, konnte man daran denken, die Veränderungen, die durch thermische und mechanische Vorbehandlung hervorgerufen werden, systematisch zu untersuchen. Man erkannte bald, daß diese Veränderungen mit solchen im Relaxationsverhalten der Hochpolymeren parallel gehen (25). Bevor wir uns nun mit diesen Veränderungen im dielektrischen und mechanischen Relaxationsverhalten beschäftigen, ist es wohl zweckmäßig, uns die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten bei den Hochpolymeren nochmals vor Augen zu führen.

Die physikalischen Eigenschaften eines hochpolymeren Stoffes werden wesentlich von den Bewegungsmöglichkeiten der einzelnen Molekülstücke mitbestimmt (zusammenfassende Darstellungen siehe 46, 27, 1, 61).

Bei sehr tiefen Temperaturen sind die Bewegungen aller Molekülteile eingefroren. Der Stoff ist in diesem Zustande hart und meist spröde. Erhöht man die Temperatur, so werden sich zunächst die am wenigsten durch sterische Hinderung oder durch nebenvalente Zusammenhaltskräfte in der Beweglichkeit behinderten Molekülgruppen bewegen, weil sie bei ihren Bewegungen am wenigsten Energie verbrauchen. Es sind dies vielfach die kleinsten Molekülgruppen (18). Dann folgen die

schwerer beweglichen Molekülteile, deren Beweglichkeit erst bei Zufuhr einer größeren Aktivierungsenergie einsetzen kann. Schließlich verliert der Stoff, sofern er amorph ist, beim Einsetzen der Beweglichkeit der gesamten Ketten seinen Hauptzusammenhalt, er erweicht. Enthält er aber kristalline Anteile, so entsteht neben dem Beweglichwerden der Molekülketten in den amorphen Bereichen bei höherer Temperatur die wesentlichste Veränderung durch das Schmelzen der Kristallite (21). Das Einsetzen der Beweglichkeit von Molekülteilen kann man mit verschiedenen Methoden messen, z. B. dielektrisch über Änderungen des Verlustfaktors und der Dielektrizitätskonstante und mechanisch über Änderungen der mechanischen Dämpfung (Verluste) und der elastischen Moduln. Ein elektrisches Feld kann demgemäß Molekülbewegungen nur bei Stoffen mit polaren Gruppen hervorrufen. Es greift dabei an diesen polaren Gruppen an. Sie erhalten eine Tendenz zur Drehung in die jeweilige Feldrichtung und führen diese Drehungen allein oder auch unter Mitbewegung von Nachbargruppen aus, wenn sie genügend beweglich sind und die Frequenz des Wechselfeldes in passender Beziehung zu ihren Bewegungsmöglichkeiten steht.

durch die sterischen Verhältnisse und eventuell wirksame innere Felder bestimmt. Da sich diese mit der Temperatur ändern können, ändern sich auch die Relaxationszeiten mit der Temperatur. Man kann deshalb ein Verlustmaximum bei konstanter Relaxationszeit beobachten, indem man bei konstanter Temperatur den Relaxationszeitbereich durch Frequenzvariation überstreicht. Man kann aber auch die Relaxationszeit durch Variation der Temperatur ändern und so den Zeitbereich überstreichen, der durch die Periodendauer der Wechsel des äußeren Feldes bei konstanter Frequenz vorgegeben ist. Mit jedem Verlustmaximum ist im mechanischen Falle eine stufenweise Moduländerung und im elektrischen Falle eine stufenweise Änderung der Dielektrizitätskonstante verbunden (61). Wegen des Zusammenhanges zwischen Relaxationszeit und Temperatur verschieben sich die dielektrischen und die mechanischen Verlustmaxima und die dazugehörigen Modul- bzw. Dielektrizitätskonstantenstufen mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen. Abb. 1 zeigt als Beispiel in einem Temperatur-Frequenzdiagramm die Verschiebung der dielektrischen Haupt- und Nebenmaxima von Polymethacrylsäuremethylester und Polyvinylchlorid. Ihre Verschiebungsgesetze sind bekannt (52). Die durch Bewegungen kleiner Molekülteile hervorgerufenen Nebenmaxima verschieben sich stärker als die durch die Bewegungen der Hauptketten verursachten Hauptmaxima. Beobachtet man verschiedene Stoffe bei der gleichen Frequenz, so beeinflussen verschiedene Faktoren den Temperaturbereich, in dem die für das Hauptmaximum verantwortlichen Hauptkettenbewegungen erfolgen.

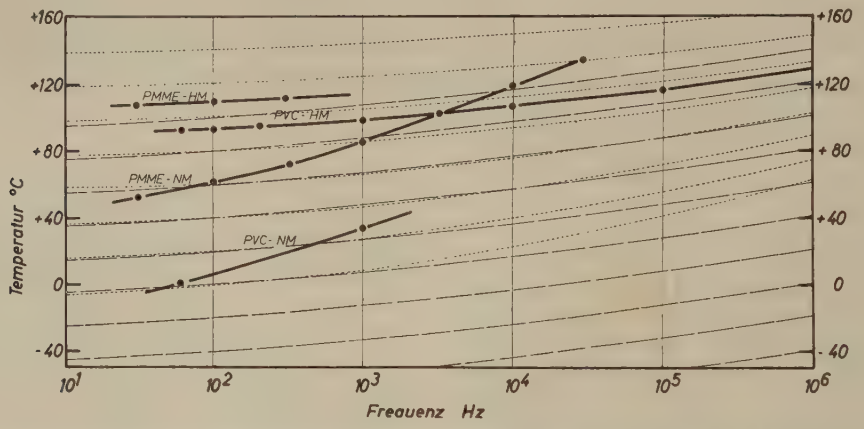


Abb. 1. Temperatur-Frequenzverschiebung der dielektrischen Verlust-Haupt-(HM) und Nebenmaxima (NM) von Polymethacrylsäuremethylester (PMME) und Polyvinylchlorid (PVC) nach (61) und (52)

In einem mechanischen Wechselfeld dagegen haben die polaren Gruppen ihre Vorzugsstellung als Angriffspunkte des äußeren Feldes verloren. Hier beteiligen sich vielmehr auch alle anderen Molekülteile entsprechend ihren Bewegungsmöglichkeiten an den Bewegungen, die dadurch entstehen, daß die beweglichen Molekülteile sich so einstellen, daß die durch das äußere Feld hervorgerufenen Spannungen möglichst rasch abgebaut werden.

Die Bewegungen der einzelnen Molekülteile sind vielfach aus sterischen Gründen oder durch inner- oder zwischenmolekulare Kräfte gehemmt. Diese Kräfte ändern sich mit der Temperatur. Wo Hemmungen auftreten, bewirken sie, daß die Molekülteile den Wechseln des äußeren Feldes nur mit gewissen Phasenverzögerungen folgen, d. h. Relaxationsbewegungen ausführen.

Bei diesen Bewegungen wird Energie verbraucht. Man kann bekanntlich die Bewegungen einzelner Molekülgruppen am Auftreten von Maxima der mechanischen Verlustkurven und, falls der Stoff polar ist, auch der dielektrischen Verlustkurven beobachten. Verlustmaxima entstehen dabei, wenn die Periodendauer der Wechsel des angelegten Feldes vergleichbar mit den Relaxationszeiten der Molekülbewegungen wird und den Relaxationszeitbereich bei Variation einer der beiden Zeiten überstreicht. Die Relaxationszeiten sind wesentlich

Die Temperaturlage des Hauptmaximums steigt bei amorphen Hochpolymeren um so mehr, je stärker sterisch hindernde Strukturelemente der Stoff enthält. Ebenso steigt sie, wenn stärkere innere Felder zwischen den Ketten und innerhalb der Molekülketten wirken, wie z. B. Dipolkopplungsfelder (41). Bei partiell kristallinen Stoffen tritt für die in den Kristalliten festgelegten Molekülketten eine zusätzliche starke Bewegungsbehinderung auf. Deshalb setzen bei diesen Stoffen die Bewegungen der Molekülteile in den kristallinen Bereichen (60) bei einer höheren Temperatur ein als in den amorphen Bereichen.

Die Analogie der Molekülbewegungen in einem elektrischen und in einem mechanischen Wechselfeld geht sehr weit. Es treten aber auch gewisse Unterschiede auf. So beobachtet man wegen der Unterschiede in der Wirksamkeit der Dipolkopplungskräfte bei der gleichen

Frequenz das Einsetzen der Beweglichkeit der gleichen Molekülgruppe elektrisch vielfach bei einer etwas höheren Temperatur als mechanisch (51).

Nachdem wir uns an diese Hauptgesetzmäßigkeiten erinnert haben, denen die Molekülbewegungen in Hochpolymeren gehorchen, können wir uns mit ihren Veränderungen durch Vorbehandlung der Proben beschäftigen.

Wenn auch Einzelergebnisse schon seit Jahren vorliegen, so hat die planmäßige Verfolgung der Veränderungen im Relaxationsverhalten bei thermischer oder mechanischer Vorbehandlung erst in den letzten Jahren begonnen, und wir befinden uns in einem Anfangsstadium, in dem sich einige Gesetzmäßigkeiten abzuzeichnen beginnen. Vielfach kann jedoch der folgende Bericht nur die Phänomene beschreiben, wie sie experimentell beobachtet wurden, ohne sie schon in Einzelheiten befriedigend deuten zu können.

Wir wollen uns im folgenden zunächst mit den Veränderungen der Hauptmaxima der amorphen Stoffe beschäftigen, uns dann den Nebenmaxima, zunächst der amorphen und danach der partiell kristallinen Hochpolymeren, zuwenden. Dann werden uns die Maxima beschäftigen, welche bei den Hauptkettenbewegungen in den amorphen Bereichen partiell kristalliner Substanzen entstehen, und schließlich werden wir uns den anwendungstechnisch so wichtigen Effekten zuwenden, die mit dem zeitlichen Ablauf der Kristallisation verknüpft sind.

2. Veränderungen bei amorphen Hochpolymeren

Es ist bekannt, daß man durch Abschrekken sowie gegebenenfalls durch Tempern bei amorphen Hochpolymeren Veränderungen in den Eigenschaften erzielen kann. Es ist denkbar, daß sie wenigstens teilweise auf der Erzeugung bzw. Beseitigung innerer Spannungen beruhen und deshalb mit den beim Verstrecken oder Dehnen beobachteten Erscheinungen in Verbindung gebracht werden können (47). Vermutlich spielen aber auch noch ungeklärte, andere Effekte eine Rolle. Man kann auch die Möglichkeit nicht völlig ausschließen, daß z. B. beim Tempern bei manchen Stoffen chemische Veränderungen, wie z. B. eine Nachkondensation, auftreten, die von den physikalisch bedingten Änderungen zu trennen sind. Es fehlt bisher noch eine einigermaßen erschöpfende systematische Untersuchung der physikalischen Veränderungen der amorphen Hochpolymeren durch Abschrecken und Tempern, und es bleiben daher bezüglich der sich dabei abspielenden molekularen Vorgänge noch eine Anzahl Fragen offen.

Dagegen sind die Veränderungen durch Verstrecken oder Dehnen bei amorphen Hochpolymeren etwas besser untersucht.

Im folgenden soll von „*Dehnung*" gesprochen werden, *wenn* man einen amorphen Stoff bei Temperaturen betrachtet, bei denen die Molekülhauptketten beweglich sind und man den Zustand der Dehnung *durch dauerndes Anlegen einer äußeren Kraft aufrechterhalten muß.* Da unvernetzte Stoffe in diesem Temperaturbereich fließen, kann man einen Dehnungszustand nur bei vernetzten Stoffen, wie z.B. bei vulkanisiertem Kautschuk, oder in gewissen Grenzen bei durch Verschlingung sehr langer Molekülketten quasivernetzten, Stoffen wie z. B. Polyisobutylen, über eine längere Zeit aufrechterhalten.

Als „*Verstreckung*" soll im folgenden der Zustand bezeichnet werden, bei dem die Moleküle zwar *durch* Anlegen einer *äußeren Kraft* in einem durch eine mehr oder weniger starke Orientierung *in eine Vorzugsrichtung ausgezeichneten Zustand gebracht* werden, wobei *aber dieser Zustand nach Wegnehmen der äußeren Kraft aufrechterhalten bleibt,* weil sich der Stoff im Temperaturbereich unterhalb seiner Einfriertemperatur befindet.

Die Temperatur, bei der man verstreckt, spielt dabei eine wichtige Rolle (32, 29, 30, 31, 20). Ihr Einfluß auf die Eigenschaften des verstreckten Stoffes scheint aber bei amorphen Stoffen noch einer weiteren Klärung zu bedürfen[1]).

3. Veränderungen der Verlusthauptmaxima amorpher Stoffe

Bei unvernetzten Stoffen sind Veränderungen in der Temperaturlage des Hauptmaximums selbst experimentell praktisch nicht beobachtbar, weil im Temperaturbereich des Hauptmaximums die Ketten beweglich werden und sich so umlagern können, daß der Anfangszustand verändert wird, bevor eine Messung ausgeführt werden kann (18). In einigen Fällen wurden sowohl mechanisch wie dielektrisch Veränderungen in der Temperaturlage der Anstiegsflanke zum Hauptkettenbeweglichkeitsmaximum beobachtet, z. B. beim Polystyrol, Polyvinylchlorid (40% verstreckt) und amorphen Polyvinylalkohol (32, 18). Teilweise hat man diesen Anstieg bei tieferen, teilweise bei höheren Temperaturen gefunden. *Huff* und *Müller* (18) schließen aus ihren Messungen, daß das Haupt-

[1]) Die Aussage „gedehnt" oder „verstreckt" soll sich im folgenden immer auf den Endzustand beziehen, ohne Rücksicht darauf, welche Vorgänge sich im Stoff bis zum Erreichen dieses Endzustandes abspielen. Es soll also innerhalb des durch das Thema abgegrenzten Rahmens z. B. nicht von Temperatureffekten die Rede sein, wie sie beim sogenannten „Kaltverstrecken" auftreten können.

maximum vermutlich – wenn man es erfassen könnte – im verstreckten Zustand bei tieferen Temperaturen liegen würde als im unverstreckten Zustand.

Bei relativ starker Verstreckung können Zusatzeffekte auftreten, wie z. B. folgende Beobachtungen von *Schmieder* (42) zeigen: Er hat Polyvinylchlorid um 150%, d.h. stärker verstreckt als *Huff* und *Müller* und dann die Temperaturkurve des G-Moduls und der Torsionsschwingungsdämpfung bei etwa 1 Hz gemessen. Der Abfall des G-Moduls mit steigender Temperatur erfolgt im Bereiche des Hauptmaximums flacher und biegt bei einem wesentlich höheren Modulwert in einen flacheren Verlauf ein als beim unverstreckten Stoff. Außerdem deuten die Kurven bei den verstreckten Proben einen Zusammenhalt bis etwa + 210 °C an, während er bei den unverstreckten bis etwa + 160 °C existiert. Gleichzeitig hat sich das Hauptmaximum beim Verstrecken um 5° zu höheren Temperaturen verschoben. Ob diese Verschiebung außerhalb der Meßgenauigkeit liegt, steht z. Zt. noch nicht fest. Es sieht also so aus, als ob das Verstrecken in diesem Falle eine Verstärkung des zwischenmolekularen Zusammenhaltens hervorgerufen hätte. Ob es sich dabei um die Ausbildung kristalliner Bereiche handelt, ist noch nicht geklärt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Auch die elastischen Moduln ändern sich teilweise beim Verstrecken. In manchen Fällen, wie z. B. beim Polystyrol, nehmen sie zu (32)[2]).

Es gibt Anhaltspunkte dafür, daß zwischen einem durch Abkühlung unter die Erweichungstemperatur fixierten Spannungszustand und einem oberhalb der Erweichungstemperatur durch Anlegen einer äußeren Kraft aufrechterhaltenen Spannungszustand Unterschiede bestehen (siehe hierzu auch 48). Wenn auch diese Unterschiede z. Zt. noch nicht ausreichend experimentell geprüft wurden, so sollen im folgenden doch die vernetzten oder quasivernetzten Stoffe, bei denen sich die durch Dehnung erzielten Spannungszustände durch Anlegen einer äusseren Kraft aufrechterhalten lassen, getrennt behandelt werden.

Beim Kautschuk hat man schon relativ früh beobachtet, daß sich die Temperatur, bei der sich Molekülhauptketten gegeneinander bewegen können, d. h. also die Temperaturlage des Verlusthauptmaximums mit der mechanischen Vorspannung der Probe ändert. Solche Feststellungen waren zunächst mehr qualitativer Art. So hat z. B. *Nolle* (33) gefunden, daß beim natürlichen wie beim synthetischen Kautschuk eine Verlängerung bis 50% den Elastizitätsmodul und die mechanischen Verluste ändert. Abb. 2. zeigt den

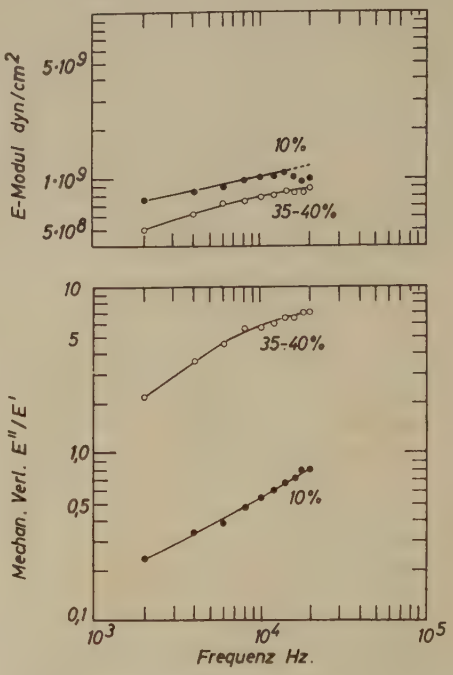


Abb. 2. Frequenzkurven des Moduls E und des mechan. Verlustfaktors E''/E' von Neoprenvulkanisat CG—1 bei + 20° C bei einer Verstreckung von 10% und 35–40% nach (33). – Oben: E-Modulkurve. – Unten: Verlustfaktorkurve

E-Modul und den mechanischen Verlustfaktor E''/E' bei verschiedenen Verlängerungen als Funktion der Frequenz. Bei der größeren Dehnung (35–40%) liegt bei diesem Stoff der Modul tiefer, während der Verlustfaktor höher liegt. Dabei ändert sich der Kurvencharakter. *Nolle* hat erkannt, daß man diese Effekte nicht etwa durch eine einfache Verschiebung der Modulkurve entlang der Frequenzskala oder entlang der Temperaturskala beschreiben kann. Es ist dies, wie man heute weiß, eine Folge davon, daß sich bei der Dehnung das Relaxationszeitspektrum ändert. Zu diesem Schluß kamen auch *Brown* und *Tobolsky* (5) auf Grund ihrer Messungen an Polyisobutylen.

Wall und *Miller* (54) haben die mechanischen Messungen an Kautschuk bis zu Dehnungen von 500% ergänzt und fanden, daß

[2]) Bei amorphen Hochpolymeren ist eine praktisch vollständige elastische Erholung des verstreckten Materials beim Erwärmen beobachtet worden (48). *Hoff* (16) hat diese Erscheinung beim Plexiglas näher verfolgt.

sich die Temperaturlage des Erweichungsbereiches mit zunehmender Dehnung zu tieferen Temperaturen verschiebt. Abb. 3 zeigt diese Verschiebungskurven.

Diese Verschiebung des Verlusthauptmaximums zu tieferen Temperaturen beim Dehnen scheint ein für vernetzte, amorphe Hochpolymere geltendes Gesetz zu sein; denn sie wurde bisher bei den meisten in dieser Hinsicht untersuchten amorphen, vernetzten Stoffen gefunden, und zwar sowohl bei mechanischen wie bei dielektrischen Messungen. Ob sie auch für amorphe, unvernetzte Stoffe gilt, läßt sich noch nicht mit Sicherheit sagen.

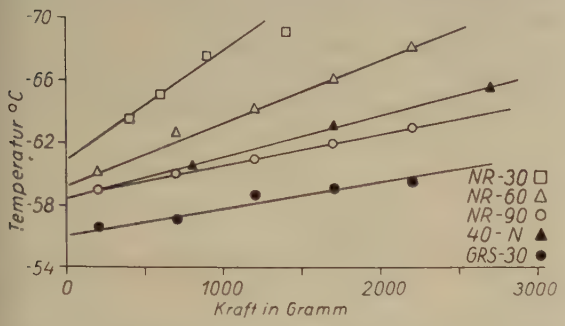


Abb. 3. Abhängigkeit der mittleren Temperatur des Erweichungsbereiches verschiedener Gummisorten von der Dehnung (ausgedrückt in Gramm Zugbelastung) nach (54)

Da man weiß, daß das Verlusthauptmaximum mit der Hauptkettenbeweglichkeit verknüpft ist, kann man versuchen, diesen Verschiebungseffekt molekular-kinetisch zu deuten. Eine Reihe solcher Deutungsvorschläge wurde von verschiedenen Seiten gemacht (25, 18, 54, 32, 3). Es liegt ihnen allen im wesentlichen folgende Überlegung zugrunde:

Im ungedehnten, vernetzten Stoff ist das hochpolymere Molekül stark geknäuelt. Bei der Dehnung werden die Molekülketten in Dehnrichtung gestreckt. Dabei ist mit der teilweisen Entknäuelung auch eine Lösung der „Verzahnung" benachbarter Moleküle verknüpft. Infolgedessen werden sich die Molekülketten oder wesentliche Teile von ihnen bei ihren Bewegungen im gedehnten Zustand im Mittel weniger behindern als im ungedehnten. Die Bewegungen der Hauptkette sind deshalb in einem gedehnten, vernetzten Hochpolymeren erleichtert und können bei einer tieferen Temperatur einsetzen als in einem ungedehnten (siehe auch 48).

Bei der Umkehrung der Dehnung, der Stauchung, ist nach *Wall* und *Miller* (54) eine Verschiebung des Hauptmaximums und damit des Einsetzens der Hauptkettenbeweglichkeit zu höheren Temperaturen zu erwarten, weil sich nun die Molekülketten stärker behindern als im unbeanspruchten Zustand. Diese Voraussage scheint durch Messungen von *Ecker* (8) an Kautschukmischungen (und auch an weichgemachtem Polyvinylchlorid) bestätigt zu werden. Er hat festgestellt, daß alle mechanischen Meßgrößen ihre Änderungsrichtung beibehalten, wenn man von der Zugbeanspruchung über die Entlastung zur Druckbeanspruchung übergeht. Es erhebt sich nun die Frage, welche Änderungen die mittlere Relaxationszeit bei der Dehnung oder Stauchung bei vernetzten, amorphen Stoffen erfährt.

Die mittlere Relaxationszeit, die mit den Bewegungen der Molekülhauptketten im Bereiche des Hauptmaximums verknüpft ist, ändert sich beim Dehnen und Stauchen (28). In dem Temperatur-Frequenzdiagramm der Abb. 4 sind die Verhältnisse schematisch für Kautschuk aufgetragen. Die Temperatur-Frequenz-Verschiebung des dielektrischen Hauptmaximums des ungedehnten mit 4% Schwefel vulkanisierten Kautschuks ist für den unbeanspruchten Zustand bekannt (39). Dehnt man den Kautschuk, so tritt nach *Wall* und *Miller* (54) eine Verschiebung des Maximums zu tieferen Temperaturen ein. Wenn man annimmt, daß die an vielen

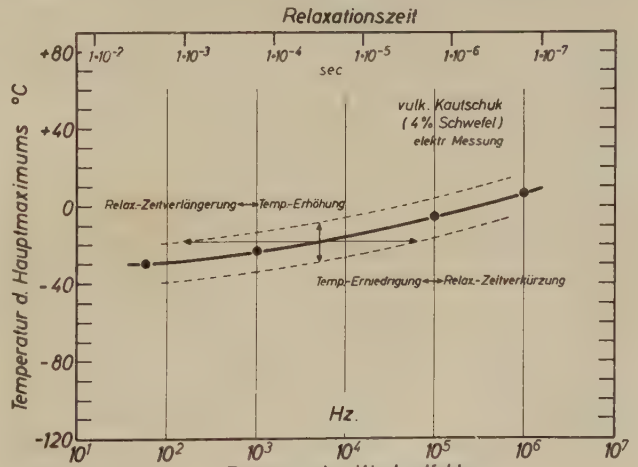


Abb. 4. Verschiebung eines Verlusthauptmaximums in einem Temperatur-Frequenz- bzw. Relaxationszeitdiagramm beim Verstrecken (Temperaturerniedrigung ⟷ Relaxationszeitverkürzung) und Stauchen (Temperaturerhöhung ⟷ Relaxationszeitverlängerung). Ausgezogen: Dielektr. Hauptmaximum von vulkanisiertem Kautschuk mit 4% Schwefel nach (39)

Stoffen bewährten Verschiebungsgesetzmäßigkeiten (52) auch für das Hauptmaximum des gedehnten Kautschuks gelten, so kann man die Temperatur-Frequenzkurve des gedehnten Kautschuks etwa gleichlaufend zu der des ungedehnten in das Diagramm einzeichnen. Das Gleiche gilt für den gestauchten Kautschuk. Aus dem Diagramm ist zu ersehen, daß, bei der gleichen Temperatur betrachtet, eine Dehnung den Schwerpunkt des Relaxationszeitspektrums zu kürzeren und eine Stauchung den Schwerpunkt zu höheren Relaxationszeiten verschiebt.[3])

Gleichzeitig tritt nach *Nolle* (33), *Brown* und *Tobolsky* (5) und *F. H. Müller* (28) eine Veränderung des Relaxationszeitspektrums um diesen Schwerpunkt ein, über die sich aber z. Zt. noch wenig aussagen läßt.

Mit der Verschiebung des Relaxationszeitschwerpunktes kann eine Änderung der Aktivierungsenergien für die Hauptkettenbeweglichkeit verbunden sein. Es ist zu erwarten, daß sie bei der Dehnung abnehmen und bei der Stauchung zunehmen werden.

4. Veränderung der Nebenmaxima in amorphen Hochpolymeren

Auch die Nebenmaxima, die man den Bewegungen von leicht beweglichen, meist kleinen Molekülteilen zuschreibt, ändern sich bei thermischer oder mechanischer Vorbehandlung. *Huff* und *Müller* (18) haben dies durch umfangreiche dielektrische Untersuchungen gezeigt. In Abb. 5 sind als Beispiel ihre Messungen an Polyvinylchlorid bei 1 kHz eingezeichnet. Sie haben gefunden, daß das schon lange bekannte Nebenmaximum (11) des Polyvinylchlorid beim Verstrecken (bei 80 °C um 40%) und Querrecken (bei + 20 °C um 150%) zwar seine Ausprägung, nicht aber seine Temperaturlage innerhalb der Fehlergrenzen ändert. Beim Verstrecken wird es niedriger, beim Querrecken wird es höher. Die gleiche Beobachtung machten sie an dem Nebenmaximum eines weitgehend amorphen Polyvinylalkohols. Vergleichbare Messungen an den Nebenmaxima der mechanischen Verluste sind bis jetzt bei amorphen Stoffen noch nicht bekannt geworden.

Huff und *Müller* haben sich nun überlegt, wie diese Veränderungen der Höhen der dielektrischen Verlustnebenmaxima bei polaren Stoffen zustande kommen können. Sie erklären die Abnahme der Höhe der Nebenmaxima beim Verstrecken und die Zunahme der Höhe beim Querrecken folgendermaßen:

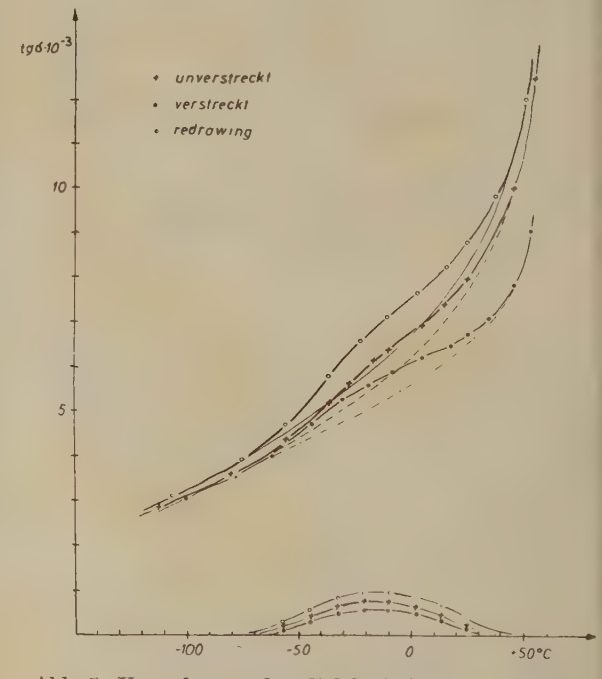


Abb. 5. Veränderung des dielektrischen Verlustmaximums tan $\delta = f(t)$ von Polyvinylchlorid (nachchloriert) beim Verstrecken und Querrecken. Frequenz 1 kHz [nach (18)]. – Unten: isolierte Nebenmaxima. – Oben: Gemessener Kurvenverlauf

Da die Maxima durch Orientierungsbewegungen von polaren Gruppen entstehen, deutet die Abnahme der Höhe beim Verstrecken darauf hin, daß ein Teil dieser polaren Gruppen ihre Beweglichkeit eingebüßt hat. Diese Abnahme der Beweglichkeit kann z. B. dadurch eintreten, daß das Verstrecken einen Teil der polaren Gruppen in die Lage versetzt hat, sich in ihren gegenseitigen Kraftfeldern besser zu orientieren, d. h. mit anderen Worten, sich gegenseitig so abzusättigen, daß das äußere Feld diese polaren Gruppen schlechter zu Einstellbewegungen in die jeweilige Feldrichtung veranlassen kann als im unverstreckten Zustand. Es ist also sozusagen die Veränderung des Assoziationszustandes der polaren Gruppen, und zwar die Verstärkung der Assoziation beim Verstrecken, die ausschlaggebend die Änderung des dielektrischen Nebenmaximums bedingt. Wenn diese Deutung zutrifft, könnte man eventuell eine Verschiebung des Hauptmaximums zu höheren Temperaturen erwarten. Ob ein solcher Verschiebungseffekt groß genug ist, um sich bei den Messungen bemerkbar zu machen, bleibt zu klären.

[3]) Erläuterung des Diagramms: Eine Temperaturerhöhung des Maximums führt, bei gleicher Frequenz betrachtet (vertikaler Pfeil), zu der gestrichelten Verschiebungskurve des Maximums über der ausgezogenen Kurve. Zur Ermittlung der neuen Relaxationszeit, *bezogen auf die ursprüngliche Temperatur des Maximums*, hat man nun die gestrichelte Linie so weit nach links zu verfolgen, bis sie die ursprüngliche Temperaturlinie des Maximums schneidet (Spitze des waagerechten Pfeils nach links). Die zugehörige Relaxationszeit ist an der oberen Abszisse abzulesen. Bei einer Erniedrigung der Temperaturlage des Maximums sind die Richtungen sinngemäß zu vertauschen.

Die Erhöhung der Nebenmaxima beim Querrecken erklären *Huff* und *Müller* entsprechend als eine Auflockerung der Struktur, die dazu führt, daß nun Dipolkompensationen, die auch im Stoff ohne Vorbehandlung immer in gewisser Zahl vorhanden sind, durch das Querrecken geschwächt bzw. aufgehoben werden. Einzelne polare Gruppen werden damit beweglicher und können ebenfalls einen Beitrag zum Zustandekommen des Verlustmaximums leisten.

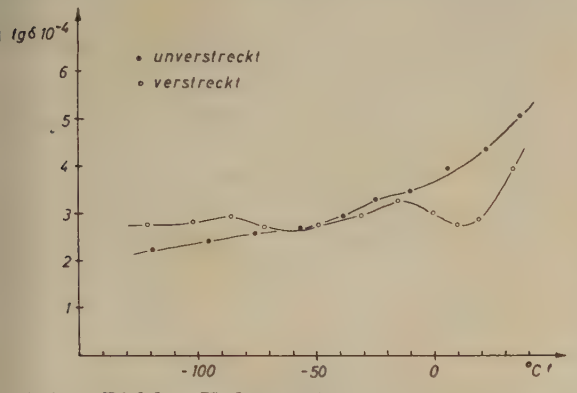


Abb. 6. Dielektr. Verlustmaxima von Polystyrol tan $\delta = f(t)$ bei 1 kHz nach (18). (Der relative Gang der Kurven ist durch Wiederholungsmessungen belegt.)

Bei den zitierten Messungen bleibt die Temperaturlage der Verlustnebenmaxima beim Verstrecken erhalten. Das bedeutet, daß sich der Schwerpunkt der Relaxationszeitverteilung durch die Verstreckung nicht ändert. Aber auch die Verteilung der Relaxationszeiten um den Schwerpunkt, d. h. die Form der Dispersionskurven, scheint im Bereich der Nebenmaxima keine merkbare Änderung zu erfahren. *Huff* und *Müller* schließen aus ihren Untersuchungen bei verschiedenen Frequenzen ferner, daß sich auch die Aktivierungsgrößen, also sowohl die Aktivierungsenergie als auch die Aktivierungsentropie, durch die Verstreckung nicht ändern.

Diese Feststellungen scheinen auch für die Nebenmaxima bei den partiell kristallinen Stoffen zu gelten, soweit sich ihr Kristallinitätsgrad nicht beim Verstrecken ändert.

Ob diese Verhältnisse unverändert auch für die Nebenmaxima unpolarer oder schwach polarer Stoffe gelten, läßt sich noch nicht mit Sicherheit angeben. Jedenfalls deuten die Kurven, die *Huff* und *Müller* am unverstreckten und verstreckten Polystyrol dielektrisch gemessen haben, darauf hin, daß hier möglicherweise andere Verhältnisse vorliegen. Wie Abb. 6 zeigt, weist das verstreckte Material zwei gut ausgeprägte Nebenmaxima auf, von denen eines im unverstreckten Zustand bei dieser Temperatur fehlt, das andere nur schwach angedeutet ist.

5. Veränderungen der Nebenmaxima in partiell-kristallinen Hochpolymeren

Bei den partiell-kristallinen Hochpolymeren ändern sich die Verlustnebenmaxima ebenfalls beim Verstrecken. *Huff* und *Müller* (18) konnten dies z. B. an Polyamid SH, einem Polyamid aus Sebacinsäure und Hexamethylendiamin, zeigen. Dieser Stoff weist mehrere Verlustmaxima bei verschiedenen Temperaturen auf, die sowohl mechanisch als auch großenteils elektrisch deutlich hervortreten. Die mechanische Dämpfungskurve von *Schmieder* und *Wolf* (Abb. 7) gibt eine gute Übersicht über diese Maxima bei Frequenzen um 5 Hz. (41). *Huff* und *Müller* haben die Veränderung der beiden Nebenmaxima, die bei der mechanischen Messung um —120 °C und —50 °C liegen, dielektrisch verfolgt. Die nächste Abb. 8 zeigt ihre dielektrischen Messungen bei 1 kHz. Bei diesen dielektrischen Messungen tritt im unverstreckten Zustand nur das von *Schmieder* und *Wolf* und z. B. auch von *Becker* und *Oberst* (2) mechanisch unterhalb —100 °C beobachtete Maximum

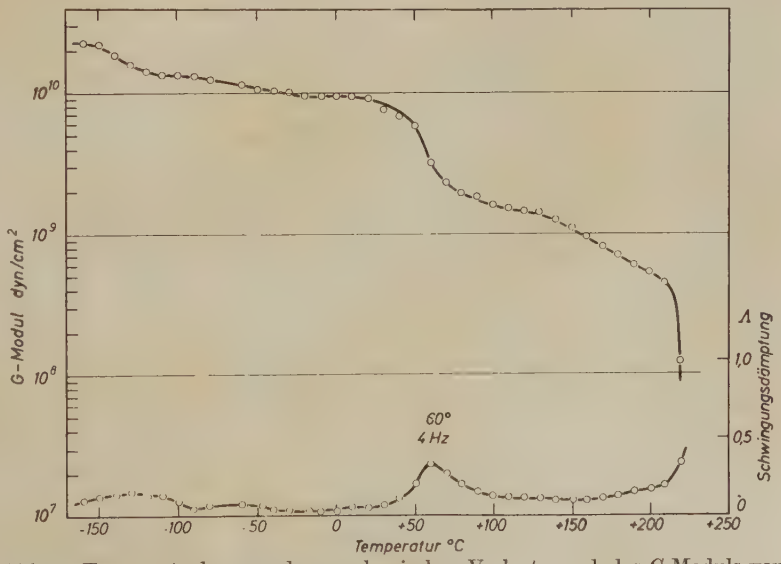


Abb. 7. Temperaturkurven der mechanischen Verluste und des G-Moduls von polysebazinsaurem Hexamethylendiamin bei Frequenzen um einige Hz nach (41)

auf, während das —50 °C Maximum fehlt. *Schmieder* (42) hat festgestellt, daß das —50 °C Maximum in der mechanischen Dämpfungskurve auch vorhanden ist, wenn die Probe aus der Schmelze langsam abgekühlt wird. *Schmieder* meint im Gegensatz zu *Huff* und *Müller* (18), daß sein Auftreten im mechanischen Fall deshalb wahrscheinlich nicht als Anzeichen dafür zu werten ist, daß in dem Material eine Molekülorientierung vorliegt.

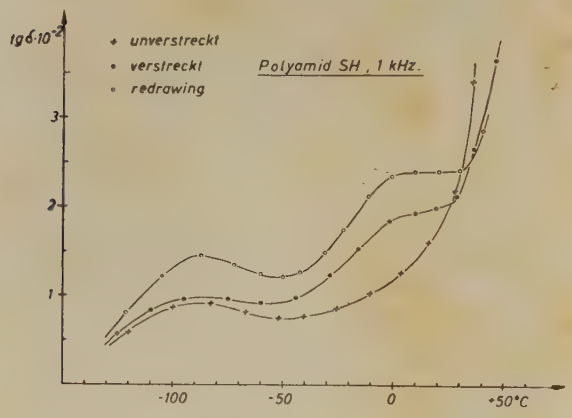


Abb. 8. Dielektrische Verlustnebenmaxima tan $\delta = f(t)$ des unverstreckten, verstreckten und quergereckten polysebazinsauren Hexamethylendiamin bei 1 kHz nach (18)

Das dielektrisch gemessene Tieftemperaturnebenmaximum (unter —100 °C) verhält sich beim Verstrecken ebenso wie die Nebenmaxima bei den amorphen Stoffen, d. h. es erniedrigt sich beim Verstrecken und erhöht sich beim Querrecken. Die Erniedrigung beim Verstrecken wird aber erst sichtbar, wenn man die Kurve in die einzelnen, sich überlagernden Maxima zerlegt, weil nun in den Messungen von *Huff* und *Müller* durch das Verstrecken und Querrecken noch ein weiteres Nebenmaximum bei höherer Temperatur neu auftritt, das bei diesen Temperaturen beim unbeanspruchten Stoff nicht vorhanden war (18). Auch seine Höhe nimmt beim Querrecken zu, ohne daß sich seine Temperaturlage ändert. Ob dieses neue Maximum mit dem mechanisch in etwa dem gleichen Temperaturbereich auftretenden identisch ist, bleibt zu klären.

Nach *Huff* und *Müller* lassen die Messungen den Schluß zu, daß „beim Übergang von völlig statistischer zu teilweise geordneter Lage der Molekülketten neue Gruppierungen mit Partialdipolen längs und zwisehen den Ketten zustande kommen, die bei ihrer Auftautemperatur einen Orientierungsbeitrag hervorrufen". Wegen der höheren Temperaturlage des neuen Nebenmaximums soll es sich dabei nur um Gruppierungen handeln können, die in ihrer Beweglichkeit zwischen den Molekülgruppen stehen, die das Tieftemperaturmaximum verursachen, und denen, die für das Hauptmaximum verantwortlich sind.

Schmieder und *Wolf* (41) haben auf Grund ihrer mechanischen Messungen unter Variation der chemischen Konstitution vermutet, daß das —50 °C Maximum mit der sterischen Beweglichkeit solcher polarer Gruppen im Polyamid zusammenhängt, die zufällig nicht im Felde benachbarter polarer Gruppen liegen. Die Deutung von *Huff* und *Müller* (18) für das Auftreten und die Veränderung des Maximums beim Verstrecken zielt in die gleiche Richtung.

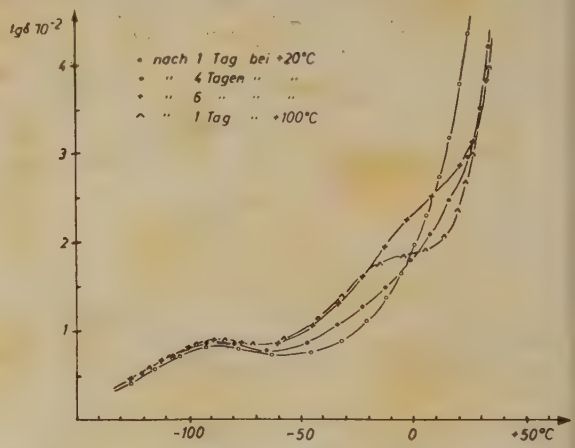


Abb. 9. Änderung der dielektrischen Verlustmaxima tan $\delta = f(t)$ von nicht ausverstrecktem Rilsan bei 1 kHz mit der Lagerung- bzw. Temperzeit nach (18)

Nach den Beobachtungen von *Huff* und *Müller* (18) können neue Nebenmaxima nicht nur beim Verstrecken, sondern auch beim Tempern oder nach langer Lagerung auftreten. Sie geben hierfür als Beispiel ihre Messungen an nicht vollständig verstrecktem Rilsan an. Die Kurven der Abb. 9 verdeutlichen den Effekt. Beim Lagern oder Tempern entsteht ein Maximum bei ca. 20 °C, einer Temperatur, bei der im teilweise verstreckten Stoff vorher keines lag. Sie versuchen die Erscheinung folgendermaßen zu erklären:

Durch die relativ geringe Verstreckung wird eine gewisse Orientierung erreicht. Dabei soll die Orientierung der Kristallite besser sein als die der Molekülketten in den amorphen Bereichen. Im Laufe der Zeit sollen sich die durch die Orientierung der Kristallite „verspannt-amorphen" Kettenteile infolge der thermischen Bewe-

gung nachstellen, bei einer anderen Temperatur beweglich werden und dann das neue Maximum verursachen. Diesen Prozeß soll man durch Tempern oberhalb des Erweichungsintervalls der amorphen Bereiche wesentlich beschleunigen können; denn bei diesen Temperaturen haben die amorphen Kettenteile die zu einer Nachstellung erforderliche Beweglichkeit erhalten. Es erscheint fraglich, ob diese Deutung von *Huff* und *Müller* die Erscheinungen befriedigend beschreiben kann.

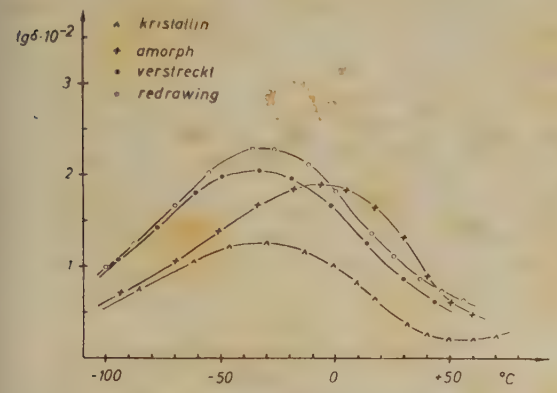


Abb. 10. Dielektr. Verlustnebenmaxima tan $\delta = f(t)$ von amorphem, kristallinem, verstrecktem und quergerecktem Polyterephthalsäureglycolester (Terylen) bei 1 kHz nach (18)

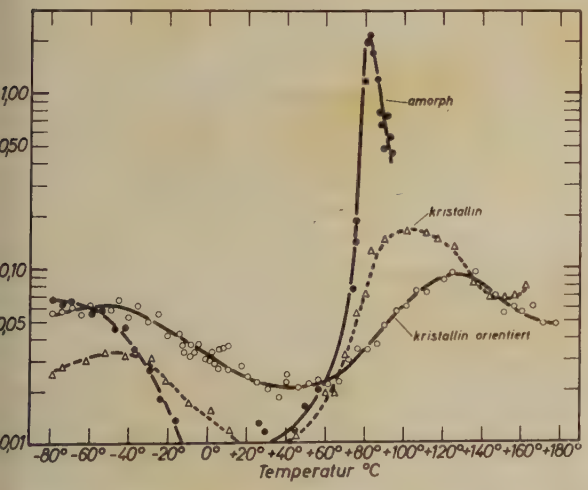


Abb. 11. Temperaturkurve der mechanischen Verluste von amorphem, kristallinem und kristallin-orientiertem Polyterephthalsäureglycolester (Terylen) bei etwa 1 Hz nach (49)

Bei den bis jetzt besprochenen partiellkristallinen Stoffen wurde während des Verstreckens die Kristallinität nicht wesentlich geändert. Tritt jedoch ein zusätzliches Kristallisieren ein, so werden auch die Nebenmaxima von dieser Veränderung der Beweglichkeit der Molekülketten beeinflußt, wie *Huff* und *Müller* am Beispiel des Polyäthylenterephthalat (Terylen) festgestellt haben.

Abb. 10 zeigt nach ihren Messungen das gut ausgeprägte dielektrische Nebenmaximum des Polyterephthalsäureglykolesters um — 50 °C. Es entsteht nach *Reddish* (36) durch eine Beweglichkeit der OH-Gruppe am Kettenende. Nach *Müller* und *Schmelzer* (27) soll es sich dabei wahrscheinlich um einen Protonensprungmechanismus handeln. Das Maximum wird beim Übergang des Stoffes vom amorphen in den kristallinen Zustand niedriger und verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. Verstreckt man das kristalline Material, so verändert das Maximum seine Temperaturlage nicht, erhöht sich aber erheblich, so daß es nun noch etwas höher ist als das Maximum des amorphen Zustandes. Das Querrecken führt zu einer weiteren Erhöhung des Maximums. Durch Erwärmen der Probe auf genügend hohe Temperaturen läßt sich die durch das Verstrecken verursachte Erhöhung des Maximums fast vollständig wieder beseitigen.

Beim Polyterephthalsäureglykolester liegen vergleichbare mechanische Messungen des gleichen Nebenmaximums bei Frequenzen um 1 Hz von *Wolf* und *Schmieder* (60) und von *Thompson* und *Woods* (49) vor. Die letzteren haben ebenfalls die Temperaturkurve der Verluste des amorphen, kristallinen und kristallin verstreckten Stoffes gemessen. Abb. 11 zeigt ihre Kurven. Auch hier tritt eine Erniedrigung des Nebenmaximums beim Kristallisieren und eine Erhöhung etwa auf den Wert des amorphen Stoffes beim Verstrecken ein. Das Nebenmaximum des Polyterephthalsäureglykolesters verhält sich also in dieser Hinsicht mechanisch ebenso wie dielektrisch. Dagegen scheint das Nebenmaximum nach den mechanischen Messungen beim amorphen Stoff bei tieferen Temperaturen zu liegen als beim kristallinen, während es bei den dielektrischen Messungen umgekehrt ist.

Huff und *Müller* (18) stellten fest, daß sich die Höhe dieses dielektrischen Maximums mit der Temperatur ändert, bei der man den Polyterephthalsäureglykolester querreckt. Das Maximum des bei + 60 °C quergereckten Materials ist gegenüber dem des bei + 120 °C quergereckten Materials nur geringfügig erniedrigt. Es besteht jedoch ein größerer Unterschied in der gleichen Richtung zwischen der + 60 °-Kurve und der Kurve des bei + 120 °C quergereckten Materials. Das Maximum des bei + 120 °C quergereckten Stoffes (Abb. 12) liegt nur wenig mehr über dem Maximum des kristallinen, unverstreckten Stoffes. *Huff* und *Müller* haben durch

parallel laufende röntgenographische Messungen gefunden, daß der Polyterephthalsäureglykolester beim Verstrecken zunehmend kristallisiert. Tritt durch das Verstrecken Kristallisation ein, wie dies hier der Fall ist, so wird jedes Verlustmaximum, das

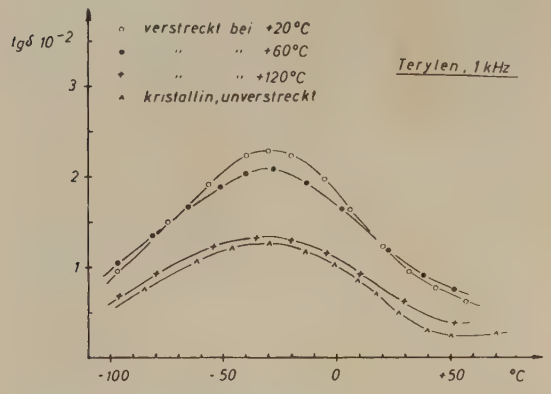


Abb. 12. Dielektr. Verlustnebenmaximum von bei verschiedenen Temperaturen quergerecktem Terylen, tan $\delta = f(t)$ bei 1 kHz nach (18)

mit den Bewegungen von Molekülteilen in den amorphen Bereichen verknüpft ist, auf jeden Fall erniedrigt; denn die neu in die Kristallite eingebauten Molekülteile bewegen sich nicht mehr in dem untersuchten Frequenz- bzw. Temperaturgebiet und können damit auch keinen Beitrag mehr zum Verlustmaximum liefern (18). Es ist dies eine Erscheinung, die, wie *Schmieder* und *Wolf* (42, 41, 60, 61) festgestellt haben, eine große Rolle bei allen Unterkühlungseffekten spielt.

Man kann demnach erwarten, daß alle Verlustmaxima, die durch Bewegungen von Kettenteilen in den amorphen Bereichen entstehen, sich beim Kristallisieren ändern. Bei allen partiell-kristallinen Stoffen gibt es unterhalb des Schmelzbereiches der Kristallite einen Temperaturbereich, in dem der Zusammenhalt zwischen den Molekülhauptketten in den amorphen Bereichen durch die Wärmebewegung überwunden wird, so daß diese Hauptkettenteile beweglich werden (41). Das mit dieser Hauptkettenbeweglichkeit verknüpfte Maximum liegt, um bei unserem letzten Beispiel zu bleiben, beim Polyterephthalsäureglykolester bei etwa 100–150 °C (Abb. 13). *Schmieder* und *Wolf* haben nachgewiesen, daß das Einsetzen dieser Beweglichkeit stark von Verspannungen der Molekülketten im Amorphen abhängt, die bei Hochpolymeren zwangsläufig mit dem Kristallisieren verknüpft sind. Die Verspannung erschwert die Beweglichkeit. Deshalb treten die Maxima, die mit dem Einsetzen dieser Beweglichkeit verknüpft sind, bei um so höherer Temperatur auf und werden um so niedriger und unsymmetrischer, d. h. flacher nach höheren Temperaturen hin, je größer der Verspannungsgrad ist. Es ist somit ohne weiteres klar, daß sich das entsprechende

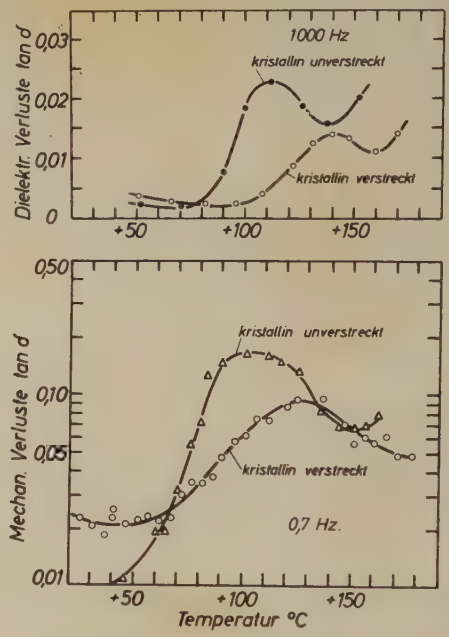


Abb. 13. Das mit den Bewegungen der verspannten amorphen Hauptkettenteile verknüpfte Verlustmaximum des unverstreckten und verstreckten Polyterephthalsäureglycolesters (Terylen) . – Oben: Dielektrische Messungen bei 1 kHz nach (18). – Unten: Mechanische Messungen bei 0,7 Hz nach (49)

Maximum beim Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand zu höherenTemperaturen verschiebt, erniedrigt und unsymmetrisch verbreitert. Anscheinend wird aus noch zu klärenden Gründen beim Verstrecken die Verspannung der Molekülteile weiter erhöht und der Effekt verstärkt. Diese Erscheinungen sind sowohl mechanisch als auch dielektrisch zu beobachten, wie die mechanischen Messungen von *Thompson* und *Woods* und die elektrischen von *Huff* und *Müller* am Beispiel des Polyterephthalsäureglykolesters (Maximum im Bereich 100 bis 150 °C) zeigen (Abb. 13). Auch die mechanischen Messungen von *Tokita* (50) am verstreckten Nylon 6 zeigen diesen Effekt.

Aus der Verschiebung, Erniedrigung und Verbreiterung des Maximums kann man ersehen, daß sich die Relaxationszeiten und die Aktivierungsgrößen der Molekülbewegungen, die dieses Maximum verursachen, beim Verstrecken ändern. Dabei verschiebt sich aber nicht nur der Schwerpunkt der Relaxations-

zeitverteilung zu längeren Relaxationszeiten[4]), sondern auch die Breite der Verteilung nimmt in dem Maße zu, wie die Verspannungen in den amorphen Bereichen erhöht werden. Die von *Tokita* aus seinen mechanischen Messungen gewonnenen Relaxationszeitverteilungsspektren von Nylon 6 mit 23% Kristallinität (Abb. 14) zeigen diese Veränderung deutlich. Beim Verstrecken verflacht sich das Relaxationszeitspektrum, und sein Schwerpunkt verschiebt sich zu längeren Relaxationszeiten bzw. zu höheren Temperaturen. Dies kommt daher, daß die Relaxationszeitverteilung mit der Breite des „Verspannungsspektrums" wächst, das sich vom unverstreckten bis zum völlig verstreckten Molekülteil ausdehnen und innerhalb dieses Bereiches seinen „Verspannungsschwerpunkt" verschieben kann.

6. Zeiteffekte beim Kristallisieren

Das Kristallisieren ist ein Effekt, der sich mit einer bestimmten, von Stoff zu Stoff verschiedenen Geschwindigkeit abspielt. Es ist

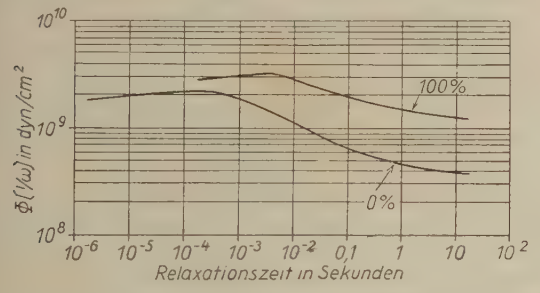


Abb. 14. Relaxationszeitverteilungsspektrum für Zimmertemperatur von Nylon-6 bei Beanspruchung im mechanischen Wechselfeld bei 0% und 100% Verstreckung der Probe nach (50)

deshalb verständlich, daß die Zeit, die man einem Stoff zur Ausbildung seiner kristallinen Ordnung läßt, die Güte und das Ausmaß dieser kristallinen Ordnung und dadurch auch die damit verknüpften physikalischen Eigenschaften beeinflussen kann (siehe hierzu auch 47, 22, 23).

K. Wolf hat hierauf auf Grund von Versuchen an Polyestern hingewiesen (58). Unveröffentlichte Messungen, die *Wolf* und *Klein* (58, 59) in den Jahren 1938 bis 1947 an Polyestern durchgeführt haben, demonstrieren diesen Verzögerungseffekt in der Kristallisation deutlich (Abb. 15).

Die Abkühlgeschwindigkeit sollte deshalb bei einem partiell kristallinen Stoff immer im richtigen Verhältnis zu seinem Kristallisationsvermögen (47, 19) stehen[5]). Dies führen z. B. auch die dielektrischen Messungen von *Würstlin* (62) (Abb. 16) an Polyestern aus 1,4-Butandiol + Adipinsäure vor Augen. Der plötzliche Abfall der Temperaturkurve der Dielektrizitätskonstante liegt wegen der verzögerten Kristallisation beim Abkühlen um so tiefer unter der Schmelztemperatur, je größer die Abkühlgeschwindigkeit ist. Die Beobachtungen von *Hunter* und *Oakes*

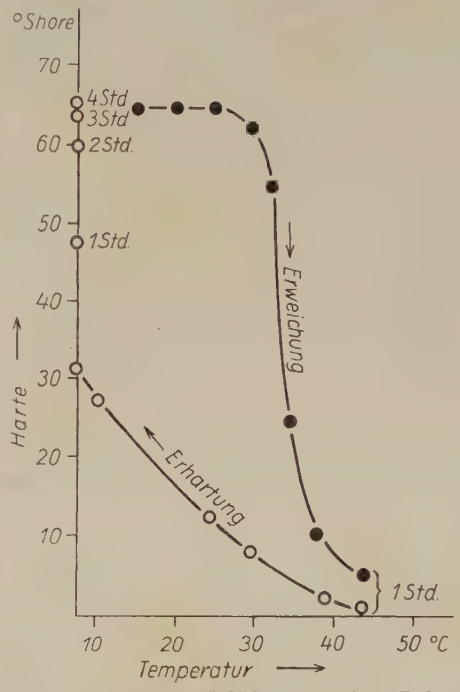


Abb. 15. Erweichung und Erhärtung eines Polyesters aus 1,4-Butandiol(100)-Adipinsäure(60)-Mallonsäure (40). Abhängigkeit von Temperatur T und Zeit t ($\Delta T/\Delta t = 6°$/Std.) Nach *K. Wolf* u. *H. Klein*

(19) haben gezeigt, daß vor allem die Abkühlgeschwindigkeit kurz unterhalb des Schmelzpunktes eine wichtige Rolle spielt (47).

Um diese Verhältnisse näher zu veranschaulichen, wollen wir uns zwei verschiedene Fälle als Beispiele heraussuchen. Bei dem ersten soll die Kristallisationsgeschwindigkeit klein sein, so daß man die Abkühlgeschwindigkeit entweder kleiner oder größer als die Kristallisationsgeschwindigkeit einstellen kann, bei dem zweiten soll die Kristallisationsgeschwindigkeit so groß sein, daß es mit normalen experimentellen Hilfsmitteln

[4]) Siehe Erläuterungen zum Schema der Abb. 4.

[5]) Dabei geht je nach dem Grad der Unterkühlung die Kristallisation schneller oder langsamer oder bei amorph eingefrorener Substanz überhaupt nicht vonstatten (23).

kaum möglich ist, sie durch die Abkühlgeschwindigkeit zu überrunden.

Der erste Fall ist realisiert bei Stoffen, die beim raschen Abkühlen, also dem Abschrekken aus der Schmelze, eine kleinere Kristallinität aufweisen als beim langsamen Abkühlen. Neben anderen (siehe z. B. 47, 22, 28, 19, 4) haben *Schmieder* und *Wolf* (41, 60) die Abschreck- und Temperungseffekte bei partiell-kristallinen Hochpolymeren ausführlich untersucht. Abb. 17 zeigt ihre Temperaturkurve des G-Moduls und der Torsionsschwingungsdämpfung Λ (Λ = logarithmisches Dekrement) von Polycaprolactam.

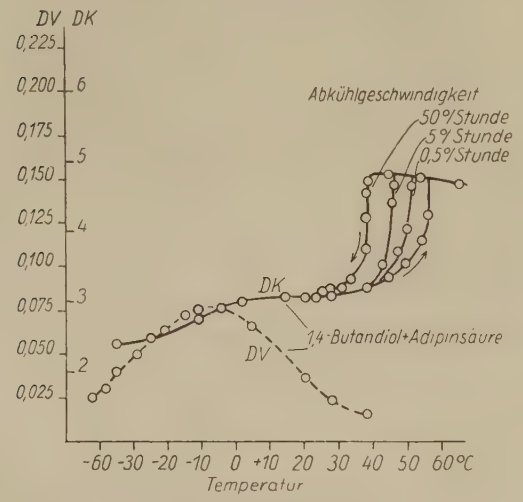


Abb. 16. Veränderung der Temperaturkurven der Dielektrizitätskonstanten (DK) und der dielektr. Verluste (DV) eines Polyesters aus 1,4-Butandiol + Adipinsäure bei 1×10^7 Hz nach (62)

Dieser Stoff hat eine nicht zu starke Kristallisationstendenz und kristallisiert deshalb relativ langsam. Die Kurven des rasch abgekühlten und des getemperten Stoffes zeigen einen verschiedenen Verlauf.

Bei der rasch abgekühlten Probe stürzt die Modulkurve I_B ziemlich steil mit wachsender Temperatur herunter, wie es einem amorphen Produkt entspricht, sobald die Temperatur den amorphen Haupterweichungsbereich erreicht. Er liegt hier im Maximum bei + 44 °C. Die meisten Moleküle hatten beim Abschrecken nicht genügend Zeit, sich in eine kristalline Ordnung einzufügen. Deshalb ist der Stoff weitgehend amorph, solange die Moleküle im Amorphen noch unbeweglich sind. Nachdem im Verlauf des Modulabfalls und des ihn verursachenden Temperaturanstieges ein größerer Teil der amorphen Bezirke aufgetaut ist, kommt die Modulabnahme trotz weiter steigender Temperatur zum Stehen, und die Modulkurve wendet sich wieder zu höheren Modulwerten. Sie zeigt dann mit weiter ansteigender Temperatur wieder ein normales Verhalten. Der stärkere Modulabfall ist naturgemäß von einem höheren Dämpfungsmaximum begleitet. Die Erklärung dieses anomalen Verhaltens lautet nach *Schmieder* und *Wolf*:

Die unterkühlte makromolekulare Substanz befindet sich im instabilen Zustand und enthält im eingefrorenen Zustand zunächst mehr festgelegte, unverspannte Molekülabschnitte als eine gleiche Substanz, die unter jeweiliger Einstellung des Gleichgewichtes abgekühlt wurde. Taut man nun diese amorphen, unverspannten Molekülteile auf, bis zu den Temperaturen, bei denen die kristallinen Anteile noch ohne Auflö-

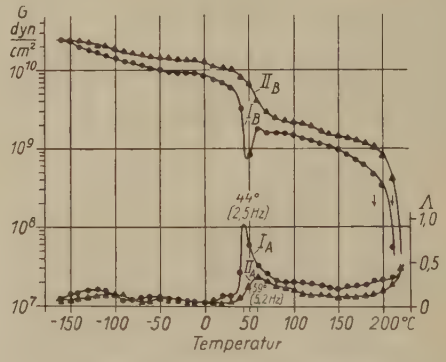


Abb. 17. Temperaturkurve der mechanischen Verluste und des G-Moduls von Polycaprolactam–monomerenarm trocken – bei Frequenzen um einige Hz. I abgeschreckt – II getempert. Nach (60)

sungstendenz zusammenhalten, so tritt die durch das Unterkühlen behinderte Kristallisationstendenz in Aktion, und die Kristallite wachsen solange in die aufgetauten, unverspannten, amorphen Bezirke hinein, bis die wachsende Verspannung dem Kristallwachstum ein Ende bereitet und das vorher gestörte Gleichgewicht Verspannung/Kristallisation wieder hergestellt ist. Mit dieser Nachkristallisation muß aber notwendigerweise ein Härterwerden der Substanz, also ein Wiederanstieg des Moduls verbunden sein.

Die beiden Kurven verdeutlichen auch nochmals den „Verspannungseffekt", der oben schon erwähnt wurde. Das Maximum und die Modulstufe, welche dem Auftauen der Beweglichkeit der verspannt amorphen Bereiche zugeordnet werden können, liegen bei der normal auskristallisierten Probe wegen der herabgesetzten Beweglichkeit bei

einer höheren Temperatur (+ 59 °C) als bei der abgeschreckten (+ 44 °C) und deshalb stärker amorphen Probe.

Tempert man die unterkühlten Proben vor der Messung bei geeigneten Temperaturen zwischen dem Umwandlungsbereich der amorphen und der kristallinen Anteile, so erhält man Kurven vom Typ II. Sie unterscheiden sich nur wenig von denjenigen solcher Proben, die von vornherein langsam unter jeweiliger Herbeiführung des Gleichgewichtes abgekühlt wurden.

Die Frage, ob sich durch Tempern der gleiche Zustand im Stoff herstellen läßt wie durch langsames Abkühlen aus der Schmelze, scheint noch nicht genügend geklärt. Auch hier spielen Temperzeit und -temperatur eine wichtige Rolle. Jedenfalls schließen *Fuller*, *Baker* und *Pape* (10) aus ihren Messungen, daß man durch Tempern unterhalb des Schmelzbereiches nicht dieselbe Gitterordnung erreichen kann wie durch eine direkte, aber langsame Abkühlung auf diese Temperatur (47).

Wie lange die beim Abschrecken entstandenen metastabilen Zustände bei Zimmertemperatur existieren können, scheint im wesentlichen davon abzuhängen, bei welcher Temperatur sich die Moleküle in den amorphen Bereichen bewegen können [siehe auch (47)].

Ein Beispiel für einen Stoff, bei dem die Kristallisationsgeschwindigkeit meist größer ist als die Abkühlgeschwindigkeit, findet man im Polyäthylen (42).

Es ist bekannt, daß Polyäthylen seine Eigenschaften beim Abschrecken und Tempern ändert, und es wäre naheliegend, diese Änderungen auf eine Änderung der Kristallinität zurückzuführen. Es hat sich aber herausgestellt, daß dieser Schluß zum mindesten für das verzweigte Polyäthylen wahrscheinlich falsch ist. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Polyäthylen ist so groß, daß sich die kristalline Ordnung im allgemeinen schneller ausbildet, als man die Wärme abführen kann.

Bunn (6) teilt, ohne nähere Einzelheiten zu erwähnen, mit, daß sich beim verzweigten und unverzweigten Polyäthylen beim Abschrecken das Verhältnis kristallin-amorph in verschiedener Weise ändert. Während beim verzweigten Polyäthylen dieses Verhältnis kaum zu beeinflussen ist, soll beim unverzweigten Polyäthylen durch Abschrecken eine wesentliche Vergrößerung des amorphen Anteils erreichbar sein. Bestätigende Beobachtungen dieses Effektes sind jedoch von anderer Seite bis jetzt noch nicht bekannt geworden.

Messungen an 300% verstrecktem, verzweigtem Polyäthylen haben *Hellwege*, *Kaiser* und *Kuphal* (14) veröffentlicht. Sie finden, wie Abb. 18 zeigt, daß sich das hohe Maximum von etwa + 60 °C zu tieferen Temperaturen verschiebt. Dieser Befund stimmt mit unveröffentlichten Messungen von *Schmieder* überein. Die Autoren haben diesen Verschiebungseffekt als ein Anzeichen für eine Kristallinitätsgradverminderung gedeutet und sich dabei auf eine in der Literatur bekannt gewordene Auswertemethode von Ultrarotmessungen gestützt. Diese Auswertemethode beruht aber auf Annahmen über die Oszillatorenstärke der CH_2-Schwingungen, die umstritten sind. Bei den Diskussionen auf den Tagungen in München und Bad Pyrmont

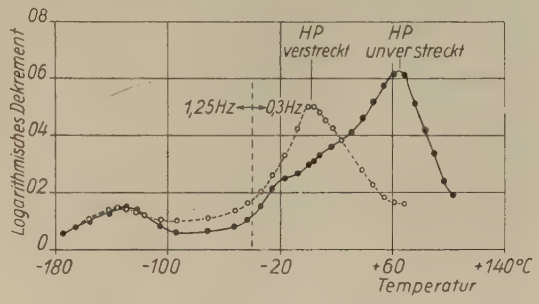


Abb. 18. Temperaturkurve der mechanischen Verluste von verzweigtem Polyäthylen unverstreckt und verstreckt bei Frequenzen um einige Hz nach (14)

wurden mehrfach Zweifel an dieser Deutung der beobachteten Effekte als Kristallinitätsgradänderung geäußert[6]). *Ueberreiter* und *Orthmann* (53) haben festgestellt, daß die beim Verstrecken von Polyäthylen auftretende Festigkeitszunahme nicht auf eine Veränderung der Kristallinität zurückzuführen ist. Z. Zt. ist jedenfalls die restlose Klärung dieser Phänomene noch offen. Deshalb scheint dieses Thema so lange noch nicht reif zur Diskussion zu sein, wie nicht neue experimentelle Ergebnisse veröffentlicht sind[7]).

Ueberreiter und *Orthmann* (53) haben aus ihren Untersuchungen weiter den Schluß gezogen, daß sich beim Abschrecken nur die Orientierung der Kristallite zueinander, nicht aber der volumetrisch bestimmte Ordnungsgrad ändert. Experimentell wurde ferner festgestellt, daß beim Abschrecken des Polyäthylens die Dichte abnimmt (42, 15).

[6]) Es ist nicht nur beim Polyäthylen, sondern auch bei manchen anderen Stoffen umstritten, ob sich die kristallinen Anteile beim Verstrecken ändern.

[7]) Mögliche Veränderungen in der Schmelztemperatur der kristallinen Bereiche durch Dehnen (22), die an bestimmten Stoffen beobachtet wurden, liegen außerhalb des zu behandelnden Themas und sollen deshalb hier nicht betrachtet werden.

Hendus (15) hat röntgenographisch beim Polyäthylen nachgewiesen, daß beim Abschrecken eine Gitteraufweitung[8]), aber wenn überhaupt, dann nur eine sehr geringe Kristallinitätsänderung auftritt. Diesen Befund konnte *Schnell* (40) durch Ultrarotmessungen bestätigen. Ein Teil der Dichteänderungen ist also nach den Messungen von *Hendus* auf die Gitteraufweitung zurückzuführen. *Schmieder* (42) hat mit Hilfe der Torsionschwingungsmethode an verzweigtem Polyäthylen beobachtet, daß sich das Verlustmaximum, das bei Frequenzen um 1 Hz bei etwa + 55 °C liegt und nach *Schmieder* und *Wolf* bei Veränderungen im Kristallinen entsteht, beim Abschrecken sehr stark zu tieferen Temperaturen bis unter Zimmertemperatur verschiebt. Parallel mit dieser Verschiebung geht eine Abnahme der Modulwerte und damit der Steifigkeit des abgeschreckten, verzweigten Polyäthylens. Auch dieser Effekt beruht demnach nicht auf einer Kristallinitätsänderung, sondern ist ein Anzeichen dafür, daß durch das Abschrecken irgendwelche Zusammenhaltskräfte herabgesetzt wurden. Die Ergebnisse von *Hendus* und *Schmieder* stimmen also überein. *Schmieder* (42) hat ferner festgestellt, daß man beim Tempern eine fast vollständige Rückbildung der beim Abschrecken erzielten Veränderungen der Dämpfungs- und Modulkurven erreichen kann. Die Messungen von *Hendus* (15) zeigen, daß die durch das Abschrecken entstandenen Gitteraufweitungen beim Tempern zurückgehen. *Schmieder* (42) hat weiter gefunden, daß langes Lagern bei Zimmertemperatur – es handelt sich hierbei um Zeiträume länger als 1 Jahr – ähnliche Effekte hervorruft wie das Tempern.

Bei der Aufzählung der wichtigsten Änderungen des Relaxationsverhaltens, die bei der Änderung der thermischen Vorgeschichte auftreten können, kann man auch die Molekülbewegungen erwähnen, die in den Kristalliten selbst beobachtet wurden.

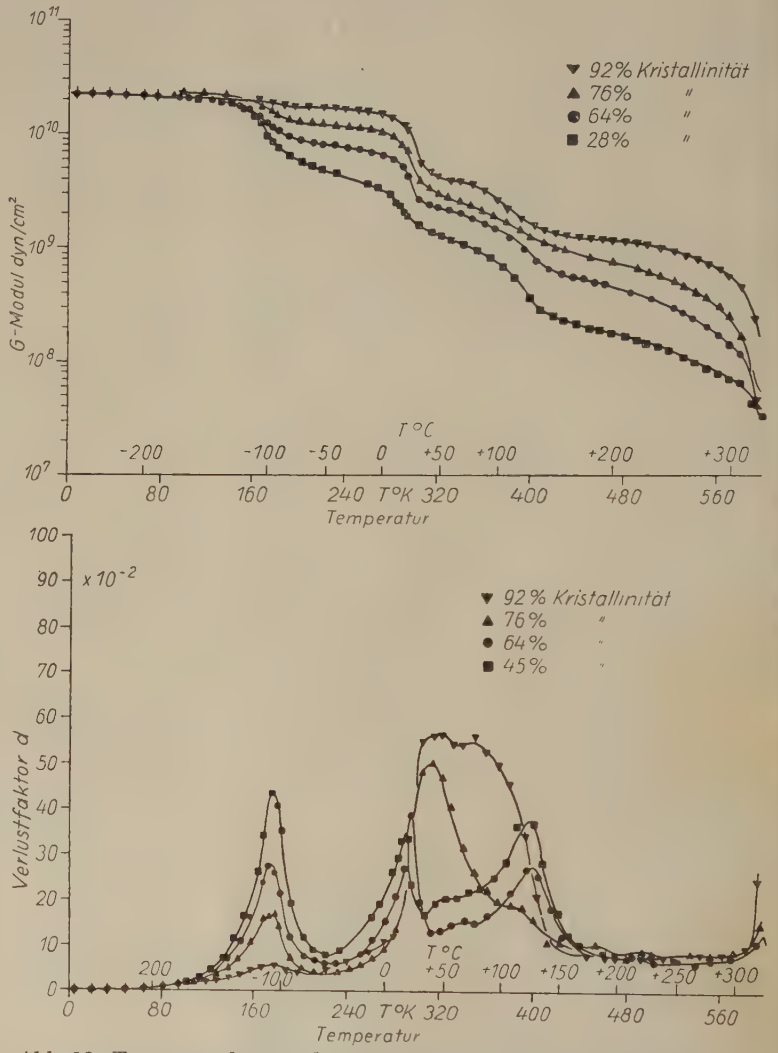


Abb. 19. Temperaturkurven der mechanischen Verluste und der *G*-Moduln von Polytetrafluoräthylen mit verschiedenem Kristallinitätsgrad bei Frequenzen um einige Hz nach (24)

McCrum (24) hat Polytetrafluoräthylen mit verschiedenen Kristallisationsgraden zwischen 48% und 92% durch Abschrecken und Tempern hergestellt und an ihnen die Temperaturkurven der mechanischen Verluste bei Frequenzen um einige Hz gemessen. Die Kurven bei niedrigem Kristallisationsgrad stimmen gut mit der von *Wolf* und *Schmieder* (60) gefundenen überein. Diese Kurven

[8]) Diese Erscheinung wurde auch an anderen partiellkristallinen Stoffen beobachtet. So hat *Wallner* (56) an der Polyaminocapronsäure beim Abschrecken Gitteraufweitungen beobachtet, die durch Tempern veränderbar sind (47).

(Abb. 19) zeigen besonders eindrucksvoll die Änderung der Verlustmaxima und des elastischen Moduls mit dem Kristallisationsgrad. Die Maxima bei —97 °C und + 127 °C wachsen, wenn die Kristallinität abnimmt. Man ordnet sie deshalb der Beweglichkeit von Molekülteilen in den amorphen Bereichen zu. Das Maximum bei + 18 °C wächst mit steigender Kristallisation. *McCrum* bringt es mit einer durch andere physikalische Untersuchungsmethoden (12, 45, 43, 57, 38, 35, 7) gesicherten Umwandlung im Kristallinen in Verbindung. Bei dieser Umwandlung treten Umlagerungen im Gitter auf, die mit einer 1,3%igen Volumenzunahme in den Kristalliten verknüpft sind (24). Nach *Mc Crum* entsteht dieses Maximum beim Einsetzen vorher behinderter Rotationen innerhalb der Kristallite. Im anschließenden Temperaturbereich + 27 bis + 127 °C bilden sich mehrere einander überlagernde Maxima mit zunehmender Kristallinität heraus.

Es liegen durch Kernresonanzmessungen Hinweise dafür vor (37, 13, 44), daß es auch beim Polyäthylen gewisse Molekülbewegungen innerhalb der Kristallite gibt. Auch durch sie wird ein schwaches mechanisches Verlustmaximum hervorgerufen. Beim verzweigten Polyäthylen liegt es wahrscheinlich im Temperaturbereich um + 20 bis + 30 °C, wird von der Anstiegsflanke des großen + 55 °C-Maximums überdeckt und bewirkt die Unsymmetrie dieses Maximums zu tiefen Temperaturen. Beim linearen Polyäthylen liegt es wahrscheinlich bei etwa + 70 °C und tritt als schwache Schulter im Anstieg des höher gelegenen großen Maximums hervor.

Die Beispiele zeigen, daß nicht nur die Haupteffekte, nämlich das Einsetzen und die Veränderungen der Hauptkettenbeweglichkeit oder das Schmelzen und die Ausbildung kristalliner Bereiche, die Eigenschaften eines hochpolymeren Stoffes bestimmen. Auch die Nebenmaxima haben mit ihren Höhen- und Temperaturlageänderungen einen wesentlichen Einfluß. Es kommt dies daher, daß die Beweglichkeit von Molekülgruppen schon bei tiefen Temperaturen die Stoffe, die solche beweglichen Gruppen besitzen, in die Lage versetzt, plötzlich auftretende hohe mechanische Spannungen rasch auf viele Bewegungseinheiten zu verteilen und sie so unter die Bruchbelastungsgrenze abzubauen, bevor sie wirksam werden können (25, 26). Es kommt dabei also auf die richtige Temperatur und Frequenzlage eines solchen Nebenrelaxationsgebietes an, und eine Reihe von Stoffen verdanken ihre zähelastischen Eigenschaften der Existenz solcher Nebenmaxima.

Dem Leiter der Meß- und Prüfabteilung, *K. Wolf*, sowie meinen Kollegen *H. Hendus*, *K. Schmieder*, *G. Schnell* und *F. Würstlin* danke ich für anregende Diskussionen und die Erlaubnis, noch unveröffentlichte Messungen zu zitieren.

K. Wolf und *K. Schmieder* bin ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Nach einem kurzen, allgemeinen Überblick über die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten, die das dielektrische und mechanische Relaxationsverhalten der Hochpolymeren bestimmen, werden die bisher bekannt gewordenen Änderungen der dielektrischen und mechanischen Verlustkurven bei thermischer und mechanischer Vorbehandlung an Hand von Beispielen erläutert. Es zeigt sich, daß das experimentelle Material vielfach noch nicht ausreicht, um die einander teilweise widersprechenden Ergebnisse in allen Fällen befriedigend deuten zu können. Im einzelnen werden behandelt: Veränderung der Hauptkettenbeweglichkeit bei den amorphen Hochpolymeren, Veränderungen bei den Nebenmaxima der amorphen und partiell-kristallinen Hochpolymeren, Veränderungen der amorphen und kristallinen Hauptmaxima bei den partiell-kristallinen Hochpolymeren und Zeiteffekte beim Kristallisieren.

Schrifttum

1) *Altenburg, K.*, Wissenschaftl. Annalen **6**, 154 (1957).
2) *Becker, G. W.* und *H. Oberst*, Kolloid-Z. **152**, 1 (1957).
3) *Boyer, R.* und *R. S. Spencer*, J. Appl. Phys. **16**, 594 (1945.)
4) *Brenschede, W.*, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **54**, 191 (1950).
5) *Brown, G. M.* und *A. V. Tobolsky*, J. Polym. Sci. **6**, 165 (1951).
6) *Bunn, C. W.* in *A. Renfrew* u. *P. Morgan*, Polythene, Verlag Ilifle u. Sons, Ltd. London 1957, S. 101.
7) *Clark, E. S.* und *L. T. Muus*, Vortrag: Internat. High Polym. Conf. 1958 und J. Polym. Sci., erscheint demnächst.
8) *Ecker, R.*, Kautschuk und Gummi **6**, WT 127 (1953).
9) *Fischer, E.* und *F. H. Müller*, Europäischer Fernsprechdienst Heft 45 (1938).
10) *Fuller, C. S., W. O. Baker* u. *N. R. Pape*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3275 (1940).
11) *Fuoss, R. M.*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 369 (1941).
12) *Furukawa, G. T., R. E. McCoskey* und *G. J. King*, J. Res. Nat. Bur. Standards **49**, 273 (1952) (hier weitere Literatur).
13) *Fuschillo, N., E. Rhian* und *I. A. Sauer*, J. Polym. Sci. **25**, 381 (1957).
14) *Hellwege, K. H., R. Kaiser* und *K. Kuphal*, Kolloid-Z. **147**, 155 (1956).
15) *Hendus, H.*, unveröffentlichte Messungen.
16) *Hoff, E. A. W.*, J. Appl. Chem. **2**, 441 (1952).
17) *Hopf, H., A. Müller* und *F. Wenger*, Die Polyamide (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1954).
18) *Huff, K.* und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **153**, 5 (1957); **145**, 157 (1956); **148**, 83 (1956).
19) *Hunter, E.* und *W. G. Oakes*, Trans. Farad. Soc. **41**, 49 (1945).

20) *Jäckel, K.*, Kolloid-Z. **137**, 130 (1954).
21) Siehe z. B. *E. Jenckel*, Kunststoffe **43**, 454 (1953).
22) *Jenckel, E.* und *H. A. Stuart* in Stuart: Physik d. Hochpolym. Bd. III, § 43. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955)
23) *Jenckel, E.* in *H. A. Stuart*: Physik d. Hochpolymeren Bd. III, § 46. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955)
24) *McCrum, N. G.*, Vortrag: Internat. High Polym. Conf. 1958 und J. Polym. Sci. erscheint demnächst.
25) *Müller, F. H.*, Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1941).
26) *Müller, F. H.*, Wissenschaftl. Veröffentl. d. Siemenswerke **19**, 110 (1940).
27) *Müller, F. H.* und *Chr. Schmelzer*, Erg. Exakt. Naturwiss. **25**, 359 (1951).
28) *Müller, F. H.*, Kolloid-Z. **142**, 165 (1955).
29) *Müller, F. H.*, Kautschuk u. Gummi **9**, WT 197 (1956).
30) *Müller, F. H.* und *K. Jäckel*, Kolloid-Z. **129**, 145 (1952).
31) *Müller, F. H.* und *P. Brauer*, Kolloid-Z. **135**, 65 (1954).
32) *Nielsen, L. E.* und *R. Buchdahl*, J. Chem. Phys. **17**, 839 (1949); J. Appl. Phys. **21**, 488 (1950).
33) *Nolle, A. W.*, J. Polym. Sci. **5**, 1 (1950).
34) *Olsen, B.*, Kunststoffe **46**, 131 (1956).
35) *Quinn, F. A., D. E. Roberts* und *R. N. Work*, J. Appl. Phys. **22**, 1085 (1951).
36) *Reddish, W.*, Trans. Farad. Soc. **46**, 459 (1950).
37) *Rempel, C. R., H. E. Weaver, R. H. Sands* und *R. L. Miller*, J. Appl. Phys. **28**, 1082 (1957).
38) *Rigby, H. A.* und *C. W. Bunn*, Nature **164**, 583 (1949).
39) *Scott, A. H., A. T. McPherson* und *H. C. Curtiss*, J. Res. Bur. Stand. **11**, 173 (1933).
40) *Schnell, G.*, unveröffentlichte Messungen.
41) *Schmieder, K.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
42) *Schmieder, K.*, unveröffentlichte Messungen.
43) *Slichter, W. P.*, J. Polym. Sci. **24**, 173 (1957).
44) *Slichter, W. P.* und *D. W. McCall*, J. Polym. Sci. **25**, 230 (1957).
45) *Smith, J. A. S.*, Disc. Farad. Soc. **19**, 207 (1955).
46) *Stuart, H. A.*, Physik d. Hochpolymeren, Bd. III und IV (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955 und 1956).
47) *Stuart, H. A.* in *Stuart*: Physik d. Hochpolymeren Bd. III, § 44 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955)
48) *Stuart, H. A.* in *Stuart*: Physik d. Hochpolymeren. Bd. III, § 32 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955)
49) *Thompson, A. B.* und *D. W. Woods*, Trans. Farad. Soc. **52**, 1383 (1956).
50) *Tokita, N.*, J. Polym. Sci. **20**, 515 (1956).
51) *Thurn, H.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **148**, 16 (1956).
52) *Thurn, H.* und *F. Würstlin*, Kolloid-Z. **145**, 133 (1956).
53) *Ueberreiter, K.* und *H. J. Orthmann*, Kolloid-Z. **128**, 125 (1952).
54) *Wall, F. T.* und *D. G. Miller*, J. Polym. Sci. **13**, 157 (1954).
55) *Wallace, H. Carothers* und *J. W. Hill*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1579 (1932).
56) *Wallner, L. G.*, Mh. Chem. **79**, 86, 279 (1948).
57) *Wilson, C. W.* und *G. E. Pake*, J. Chem. Phys. **27**, 155 (1957).
58) *Wolf, K.*, Angew. Chem. A **59**, 172 (1947).
59) *Wolf, K.*, Referat, Angew. Chem. **61**, 457 (1949).
60) *Wolf, K.* und *K. Schmieder*, Simposio Internat. Di Chim. Macromol. Suppl. „La Ricerca Scient."(1955).
61) *Wolf, K.*, Vortrag „Physikertagung München" (Mosbach 1957).
62) *Würstlin, F.*, Kolloid-Z. **134**, 135 (1953).

Diskussion, Leitung: *K. Wolf* (Ludwigshafen)

H. Thurn (Ludwigshafen):

Einleitende Bemerkungen

Ich habe ein Referat über die Relaxationserscheinungen und ihre Veränderung mit der Vorgeschichte gegeben, das eigentlich mindestens zwei Jahre zu früh gehalten wurde. Und ich darf betonen, daß ich das nur auf ausdrücklichen Wunsch der Tagungsleitung getan habe.

Der Stand der Experimente zeigt uns im Augenblick – ich hoffe, daß dies auch zum Ausdruck gekommen ist –,daß wir noch recht wenig wissen. Wir kennen einzelne Phänomene, die experimentell belegt sind. Wir haben Deutungen für diese Phänomene kennengelernt, wir sind aber noch nicht sicher, ob diese Deutungen in allen Fällen zutreffen und wieweit sie vielleicht geändert werden müssen.

Wir haben gesehen, daß Veränderungen sowohl bei amorphen wie bei partiell-kristallinen Polymeren auftreten. Es gibt Verschiebungen der Maxima, Zunahmen der Höhen, und es gibt neue Maxima, die bei verschiedenen Beanspruchungen auftreten. Dies alles sind Dinge, die wir sicherlich noch einmal experimentell im Laufe der nächsten Jahre von einer anderen Seite her beleuchten müssen. Ich glaube, wir werden vielleicht im Laufe der Zeit dann einen besseren Überblick bekommen über das, was in Abhängigkeit von der Vorgeschichte geschieht, wenn wir einmal gelernt haben, diese einzelnen Maxima wirklich mit Bewegungsvorgängen im Stoff in Zusammenhang zu bringen und nicht so unsicher sind, wie dies noch im Augenblick der Fall ist; denn wir wissen ja nur bei ganz wenigen Maxima exakt, auf welchem molekularen Bewegungsmechanismus sie beruhen.

Ich möchte noch auf eine Arbeit hinweisen, die mir erst in den letzten Tagen in Form eines Vordruckes zugänglich geworden ist, und zwar sind das Versuche, die *Maxwell*[1]) und seine Mitarbeiter gemacht haben und die anwendungstechnisch sicher von einiger Bedeutung sind.

Maxwell hat Polyäthylen mit sehr hohen Drucken komprimiert und festgestellt, daß es oberhalb des Schmelzpunktes einen Temperaturbereich gibt, der auch noch eine kristalline Ordnung enthält, und daß dieser Temperaturbereich, oberhalb dessen bei Anwendung eines noch so hohen Druckes keine kristalline Ordnung mehr da sein kann, von der Höhe des Druckes abhängig ist. Außerdem hat er gefunden, daß man, wenn man Polyäthylen unter sehr hohem Druck von sehr hohen Temperaturen her langsam abkühlt, ein bei Zimmertemperatur dichteres Material erhält, als man es beim Abkühlen ohne Druck erzielen konnte. Das scheint mir doch bemerkenswert.

Es wurden also Veränderungen in amorphen und Veränderungen in partiell-kristallinen Substanzen gefunden, und ich glaube, daß sicherlich über das hinaus, was mir zugänglich war, noch einige Experimente exi-

[1]) *B. Maxwell* und Mitarb., 46A, 46B, 46C, Contr.Nr. DA-36-03956-70154.
B. Maxwell und *S. Matsuoka*, SPE J., **13**, 27 (1957).
S. Matsuoka und *B. Maxwell*, J. Polym. Sci., **32**, 131 (1958).

stieren, von denen wir jetzt in der Diskussion vielleicht einiges hören werden[2]).

K. Wolf (Ludwigshafen):

Ich darf die Diskussion über das Referat von Herrn *Thurn* eröffnen. Ich möchte der Diskussion keinen besonderen Zwang antun, aber doch sagen, wir wollen uns erlauben, auch ohne entschuldigende Verbeugungen von amorphen Substanzen und sogar von amorphen Anteilen in partiell-kristallinen Substanzen zu sprechen. Das erleichtert die Durchführung der Diskussion. Und wir wissen ja, was wir dabei meinen. Und nun wollen wir zunächst über die einfacheren Phänomene sprechen, also über die amorphen Zustände.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Eine Bemerkung hierzu: Wir haben ja bei den Querreckungen (redrawing) Erhöhung und bei der einfachen Reckung Erniedrigung der Maxima gefunden. Und wir haben eine Erklärung auf Grund der *Kirkwood*schen Formel dafür aufzustellen versucht. Diese Möglichkeit bot sich an. Nun sehe ich, daß für rein einachsige Verformung sich auch bei Übergang von Dehnung zu Stauchung ebenfalls die Erniedrigung in eine Erhöhung umkehrt. Demnach scheint es mir möglich, die Querreckung ähnlich zu diskutieren wie eine Stauchung. Vielleicht würde das die Deutung erleichtern und nun gestatten, eine bessere Theorie der Erscheinung aufzustellen.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Ich glaube, daß mit Stauchung bei Herrn *Ecker* nicht eine Volumenstauchung gemeint war, sondern daß der Probekörper frei nach der Seite ist und zusammengequetscht wurde.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Genau dies. Und um so mehr ist es analog. Beim Stauchen drückt man längs, das Material weicht quer aus. Bei Redrawing streckt man quer, und das Material verkürzt sich längs.

[2]) *Anmerkung bei der Korrektur*:
Inzwischen sind mit Beiträgen zum Thema folgende weitere Arbeiten erschienen:
K. H. Hellwege, R. Kaiser und *K. Kuphal*, Kolloid-Z. **157**, 27 (1958).
F. H. Müller und *K. Huff*, Kautschuk u. Gummi **11**, 281 (1958).
A. M. Thomas, Nature **179**, 862 (1957).
In. S. Lipatow, V. A. Kargin und *G. Z. Slonimskij*, Z. phys. chim. (russ.) **30**, 1075 und 1202 (1956).
A. E. Woodward, I. A. Sauer, C. W. Deely und *D. E. Kline*, J. Coll. Sci. **12**, 363 (1957).
N. M. Borovickaja, Z. techn. Phys. (russ.) **28**. 2689 (1958).
T. Kawaguchi, J. Polym. Sci. **32**, 417 (1958).
E. Passaglia und *H. P. Koppehele*, J. Polym. Sci. **33**, 281 (1958).
F. Krum und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **164**, 81 (1959).

Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde, Technische Hochschule, Aachen

Der Einfluß der thermischen und mechanischen Vorgeschichte auf innere Dämpfung von vernetztem Polystyrol

Von K. H. Illers und E. Jenckel

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Mai 1959)

Als Beitrag zum Thema: „Verhalten von Hochpolymeren in Abhängigkeit von der Vorgeschichte" möchte ich das Ergebnis einiger Experimente mitteilen, in denen die Abhängigkeit der mechanischen Schwingungs-Dämpfung von der mechanischen oder thermischen Vorgeschichte untersucht wurde. Abb. 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors tg δ für eine Polystyrolprobe, die mit 1% Triacrylformal hauptvalenzmäßig vernetzt ist. Die Einfriertemperatur dieses Polystyrols liegt bei +95° C. Die untere Kurve ist die, die man erhält, wenn man langsam mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 1 Grad pro 5 min aus der Gleichgewichtsschmelze oberhalb der Einfriertemperatur T_E abkühlt. Schreckt man dagegen eine solche Polystyrolprobe von +180 auf +20° C ab und mißt dann den mechanischen Verlustfaktor, von tiefen zu hohen Temperaturen hin fortschreitend, so erhält man die obere Kurve. Sie liegt höher als die bei langsamer Abkühlung erhaltene.

Wenn man eine hoch- oder niedermolekulare Flüssigkeit unter Vermeidung der Kristallisation glasig erstarren läßt, so wird der Ordnungszustand einer bestimmten Temperatur, nämlich der Einfriertemperatur T_E, eingefroren. Das heißt: die intermolekularen Abstände und die statistische Anordnung im hochmolekularen „Filzwerk" besitzen bei tieferen Temperaturen Werte, die bei T_E Gleichgewichtswerte waren. Im Prinzip ist die Lage von T_E von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig. Langsame Abkühlung erniedrigt sie, rasche erhöht sie. Eine Verschiebung derselben nach oben sind allerdings durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit, der nach unten durch die mit sinkender Temperatur rasch exponentiell anwachsenden Nachwirkungszeiten Grenzen gesetzt. Die intermolekularen Abstände sind unterhalb T_E um so größer, je schneller man abkühlt.

In Abb. 1 sieht man bei ca. +100° C den Anstieg der mechanischen Dämpfung zu einem Maximum (T_{max} = 115° C bei 1 Hz), welches bekanntlich durch die Platzwechsel von Kettensegmenten nach dem Einsetzen der mikro-*Brown*schen Bewegung zustande kommt. Bei tieferen Temperaturen ist andeutungsweise ein weiteres Absorptionsgebiet zu sehen, welches sich bei dieser Frequenz allerdings nur als Stufe bemerkbar macht. Dieses schwache Absorptionsmaximum führen wir auf die Platzwechsel der seitständigen

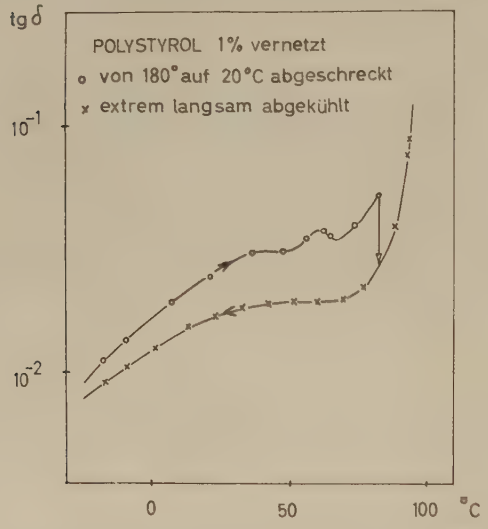


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors für vernetztes Polystyrol. ○○○ von 180° auf 20° C abgeschreckt; ××× extrem langsam von 170° C abgekühlt. Frequenz: 0,5 Hz

Phenylgruppen zurück[1]). Seine geringe Intensität im Vergleich zu den entsprechenden Maxima anderer Polymerer deutet darauf hin, daß die großen und sperrigen Phenylgruppen nur selten die zu einem Platzwechsel notwendige Energie angeboten bekommen, und vielleicht auch nur diejenigen, die auf Grund ihrer zufälligen Anordnung weniger sterisch gehindert sind als die Mehrzahl. Werden nun durch das Abschrecken die intermolekularen Abstände vergrößert, so vergrößert sich vermutlich die Zahl der Phenylgruppen, die die zum Platzwechsel notwendige Energie hinreichend oft erhält und die Energieabsorption wird unterhalb T_E größer.

Die weit unterhalb T_E praktisch unmeßbar kleine Volumennachwirkungsgeschwindigkeit wird mit Annäherung an T_E aber immer größer. Die dadurch bedingte Verringerung der intermolekularen Abstände wirkt sich in einer Festlegung von mehr und mehr Phenylgruppen aus, wodurch bei konstanter Temperatur die Dämpfung erniedrigt wird. Auf diese Weise sind die in der oberen Kurve in Abb. 1 auftretenden kleinen Maxima zu erklären. Sie entstehen, indem man mit konstanter Geschwindigkeit aufheizt, und kommen noch deutlicher zum Vorschein, wenn man die Aufheizgeschwindigkeit stufenweise verringert, wie dies in der oberen Kurve ge-

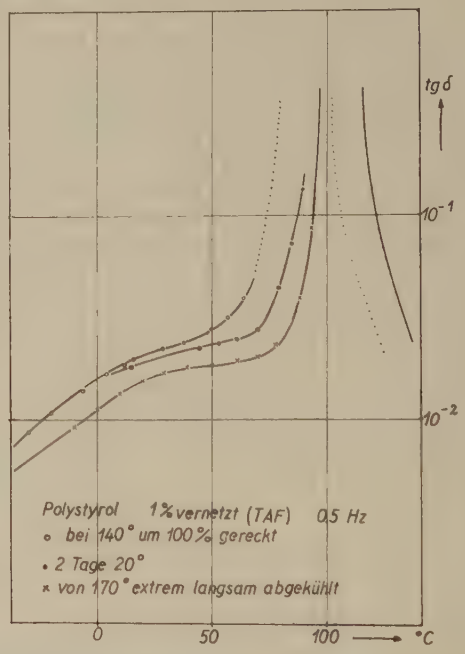


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors für vernetztes Polystyrol. ○○○ bei 140° C um 100% gereckt. ●●● Die gleiche Probe nach zweitägiger Lagerung bei 20° C. ××× ungereckte Probe extrem langsam von 170° C abgekühlt. Frequenz: 0,5 Hz

schehen ist. Bei Untersuchungen mit variierter thermischer oder mechanischer Vorgeschichte sollte man deshalb beim Auftreten solcher „Maxima" stets prüfen, ob nicht solche Temperatureffekte verantwortlich sind. Tempert man schließlich die Probe bei 82° C, so erreicht man schließlich nach 14 Stunden die beim langsamen Abkühlen gewonnene Kurve.

In einem weiteren Versuch haben wir eine gleichartig vernetzte Polystyrolprobe bei einer Temperatur von 140° C um 100% verstreckt, unter Aufrechterhaltung dieser Verformung langsam abgekühlt und anschließend, bei tiefen Temperaturen beginnend, die mechanische Dämpfung gemessen. Das

[1]) *Illers, K. H.* u. *E. Jenckel*, Rheol. Acta **1**, 322 (1958).

Ergebnis zeigt Abb. 2. Jetzt ist nicht nur durch die glasige Erstarrung der bei T_E herrschende Ordnungszustand eingefroren worden, sondern auch ein Spannungszustand, der bei 140° C einen Gleichgewichtswert darstellte. Man sieht wieder, daß dieser eingefrorene Nichtgleichgewichtszustand zu einer Erhöhung der Dämpfung bei tiefen Temperaturen und zu einer Erniedrigung der Temperatur des Hauptmaximums führt. Das Maximum selber konnte bei der gereckten Probe allerdings nicht erfaßt werden, da mit Annäherung an T_E die eingefrorene Spannung wieder zum Tragen kommt und die eingespannte Probe aus der Halterung der Apparatur herausreißt.

Nach 2tägiger Aufbewahrung der Probe bei 20° C und erneuter Messung des mechanischen Verlustfaktors stellt man fest, daß sich die Kurve derjenigen der ungereckten, langsam abgekühlten Probe wieder genähert hat. Das bedeutet, daß selbst bei tiefen Temperaturen die eingefrorene Spannung durch Platzwechselvorgänge zum Teil heraustempern kann.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Sie finden also: Wenn Sie ein amorphes Produkt orientieren und die Orientierung fixieren, daß dann die Kettenbeweglichkeit der Hauptkette erleichtert wird. Es erscheint schon plausibel, daß gewisse gegenseitige Hinderungen durch die Parallelisierung wegfallen und deshalb gewisse Drehbewegungen leichter stattfinden.

J. Koppelmann (Braunschweig):

Sollte man nicht grundsätzlich, wenn man die Abhängigkeit der Relaxationseffekte von der Vorgeschichte, von einer Verstreckung oder beim Abschrecken usw. betrachtet, auch Dichte- und Volumenmessungen hinzunehmen, weil sich das Volumen bei einer Behandlung ändert. Und bei kleinerem Volumen wird durch sterische Behinderung usw. die Beweglichkeit von molekularen Gruppen herabgesetzt. Das ist an sich selbstverständlich.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Haben Sie irgendwelche konkreten Anhaltspunkte, daß sich das Volumen ändert?

J. Koppelmann (Braunschweig):

Ja, z. B. bei der Stauchung ist aus dem Gang der *Poisson*-Konstante zu folgern, daß sich das Volumen ändert. Wir haben gefunden, daß es sich bei der Dehnung vergrößert und bei der Stauchung verkleinert.

K. Wolf (Ludwigshafen)

Ich meine, haben Sie unmittelbare Experimente dazu, die das direkt feststellen?

K. H. Illers (Aachen):

Man hat natürlich Volumversuche gemacht, hat Volumnachwirkung in den Bereichen beobachtet, in denen auch die Schwingungsdämpfung Nachwirkungen zeigt. Soviel wir darüber wissen, laufen diese Dinge Hand in Hand.

G. Rehage (Aachen):

Es hängt ja die Einfriertemperatur von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Wenn man genügend lange wartet, kann man die Einfriertemperatur erniedrigen, natürlich nicht beliebig tief, weil die Relaxationszeit der Volumennachwirkung sehr stark mit fallender Temperatur anwächst. Ich habe festgestellt, daß man in vernünftigen Zeiten, z. B. in einem halben Jahr, die Einfriertemperatur von Polystyrol um ca. 10—12% erniedrigen kann. Ganz in der Nähe der Einfriertemperatur sind die Nachwirkungsgeschwindigkeiten ziemlich groß; man erhält dann eine Erniedrigung von 2–3° in einigen Stunden. Diese Erniedrigungen der Einfriertemperatur wirken sich natürlich auch hier bei den verschiedenen Versuchen aus.

E. Deeg (Würzburg):

Das Volumen z. B. von anorganischen Gläsern ändert sich ebenfalls im Laufe der Zeit, bis ein Quasi-Gleichgewicht erreicht wird; dessen Einstellung kann natürlich sehr lange Zeit beanspruchen.

H. Rötger (Jena):

Bei den anorganischen Gläsern kennt man seit über 100 Jahren den sogenannten Thermometereffekt, der nichts anderes ist als eine Zeitabhängigkeit des Volumens. Neuere Untersuchungen von *Schönborn* (Silikattechnik **6**, 367-371, 1955) in den Jenaer Glaswerken (Stammwerk) zeigen, daß über einen Zeitraum von 12 Jahren diese zeitliche Volumenänderung einem logarithmischen Zeitgesetz gehorcht. Das gleiche logarithmische Zeitgesetz findet man auch, wenn man den Zeitverlauf der inneren Dämpfung verfolgt, wie *wir* (Silikattechnik, **7**, 496-503, 1957) feststellten. So ist also zumindest hier in der Phänomenologie ein Zusammenhang zwischen der thermischen Nachwirkung des Volumens und der zeitlichen Nachwirkung der inneren Dämpfung bestätigt.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Ich glaube jedoch, daß Herr *Koppelmann* einen etwas anderen Effekt meinte. Es ist einleuchtend, daß man bei Messung eines zeitabhängigen Volumeneffektes, der die Einfriertemperatur ebenso zeitlich beeinflußt, diese Änderung auch in der Lage der Dämpfungsmaxima feststellen kann. Herr *Koppelmann* aber meinte, daß durch eine Stauchung eine Volumenverminderung stattfindet und durch eine Dehnung eine Volumenvergrößerung. Und auch diese, nicht nur die zeitliche Wirkung, beeinflußt die Dämpfung.

J. Koppelmann (Braunschweig):

Mit der Dichte muß sich die Beweglichkeit im Material ändern, gleichgültig wie sie erfolgt, und das muß sich auf die Relaxation auswirken.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Liegen direkte Experimente vor, in denen das festgestellt worden ist?

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Ja, Polystyrol erhöht bei Verstreckung die Dichte um 3‰. Auch bei PVC vergrößert sich die Dichte. Und das dielektrische Spektrum ändert sich.

G. W. Becker (Braunschweig):

Man könnte den elastischen Volumeffekt vielleicht am besten kontrollieren, wenn man zu den gummielastischen Stoffen übergeht, bei denen die Querkontraktionszahl 0,5 ist, mit einer Stauchung oder einer Dehnung also keine Volumenänderung verknüpft ist. Bei diesen Stoffen sollten darum Änderungen im Rela-

xationsspektrum nicht auftreten, falls es eine alleinige Auswirkung der Packungsdichte auf die Beweglichkeit der platzwechselnden Gruppen wäre.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Ich glaube, es führt zu weit, wenn wir länger über diese Frage diskutieren. Wir sollten uns auf die Besprechung der vorliegenden Experimente und ihre Deutung beschränken.

H. Oberst (Frankfurt-Hoechst):

Ich meine, daß Volumenänderungen mit einer Bestimmung der *Poisson*schen Zahl sozusagen als gemessen zu betrachten sind. Und damit kann man doch weitere Überlegungen über die Auswirkung auf die Dämpfung anstellen.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Glauben Sie, daß man die üblichen Vorstellungen der Elastizitätslehre ohne weiteres auf mehr oder weniger parallelisierte oder mehr oder weniger verknäuelte Hochpolymere anwenden kann, rein aus einer gedanklichen Überlegung? Man muß die Dinge doch erst einmal *untersuchen*, z. B. in Abhängigkeit vom Orientierungsgrad. Ich glaube, man sollte in diesem Falle nicht unbedingt mit Gedankenexperimenten operieren.

H. Oberst (Frankfurt-Hoechst):

Das braucht man auch nicht. Es ging ja darum, von der Verminderung der Bewegungsmöglichkeit durch Volumenverkleinerung auf Dämpfungsänderungen zu schließen. Eine Volumenverkleinerung gibt sterische Effekte, Verringerung der Beweglichkeit und damit eine Wirkung auf die Dämpfung.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Dieser Zusammenhang besteht bestimmt, und es ist bestimmt wichtig, den Zusammenhang zwischen Dichteänderung und Verschiebung der Dämpfungsmaxima oder der Einfriertemperaturen zu untersuchen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Eine Frage aber ist es, ob eine *Poisson*-Konstante 0,5 eine auch in molekularer Größenordnung immer homogene Dichteänderung bedeutet. Ich möchte hinzufügen, daß gerade beim Kautschuk, vor allem bei solchem mit Füllstoffen, die Dichteänderungen doch bekanntlich erheblich sein können, die *Poisson*-Konstante von 0,5 stark abweicht. Und hierbei nimmt man Vakuolenbildung an.

Noch eine Bemerkung zu dem von Herrn *Illers* Berichteten. Herr *Illers* fand zwei Maxima bei dem abgeschreckten Polystyrol und sagte, daß diese durch Aufheizung und die sich damit einstellende raschere Nachwirkung „vorgetäuscht" werden. Es existiert unsererseits eine Messung vom verstreckten und unverstreckten Polystyrol, und zwar für die dielektrischen Verluste tg δ als Funktion der Temperatur, wobei die Kurven sich unterscheiden und das Verstreckte deutlich Maxima zeigt. Diese Messungen wurden aber nach unten hin, d. h. von 20° C an nach tieferen Temperaturen zu, aufgenommen. Da kann es kaum ein in Gang kommender Nachwirkungseffekt sein, der die Maxima vortäuscht.

K. H. Illers (Aachen):

Es ist hierzu zu sagen, daß eigentlich grundsätzlich ein solches Maximum immer auftreten muß, auch wenn man so lange wartet, daß es aussieht, als ob sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Man kann eben bei 20° das Gleichgewicht nicht abwarten. Das dauert 10^{30} Jahre beim Polystyrol.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Nachträglich:

Wenn man bei Raumtemperatur 10^{30} Jahre warten muß, ist der Zustand unseres Erachtens als zeitlich absolut stabil anzusehen. Wenn bei noch tieferen Temperaturen Unterschiede wie nach Abb. 6 im Referat von Herrn *Thurn* im dielektrischen Relaxations-Spektrum gemessen werden, kann es sich nicht um Nachwirkungen handeln. Bei Temperaturen um — 100° C müßte man ja sogar 10^{100} bis 10^{1000} Jahre warten.

G. W. Becker (Braunschweig):

Ich wollte nur in Ergänzung zu den von Herrn *Thurn* gezeigten Messungen sagen, daß wir in Braunschweig Messungen an PVC durchgeführt haben, einmal im stark vorgespannten Zustand mit einer kleinen dynamischen Amplitude und dann in einem Zug-Druck-Verhalten, d. h. wir haben sozusagen periodisch beansprucht einmal mit und einmal ohne statische Vorspannung, und zwar bei Frequenzen im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-3} Hz (Messungen von Herrn *Sommer*). Wir finden, daß sich schon bei einigen Prozent Vordeformation das Hauptrelaxationsmaximum um etwa eine Oktave in der Frequenz nach höheren Werten verschiebt. Dabei muß man berücksichtigen, daß dies in der Temperaturskala bei ein und derselben Frequenz einer Verschiebung von im besten Falle einigen Zehntel Grad entspricht; denn die Frequenz-Temperatur-Verschiebung ist bei den tiefen Frequenzen ziemlich groß. Schon bei einer Temperaturerhöhung um 2° C erhält man eine Verschiebung in der Frequenz um eine Zehnerpotenz. Die Verschiebung erfolgt jedoch genau in der Tendenz, wie sie Herr *Thurn* vorgetragen hat.

H. Thurn (Ludwigshafen):

Eine geringe Dehnung (einige Prozent) bringt bei Messungen von Herrn *Schmieder*, der bis zu 50% insgesamt gedehnt hatte, möglicherweise zunächst eine Umkehrung. Die genaue Klärung steht noch offen.

G. Rehage (Aachen):

Herr *Thurn* erklärte die Verschiebung der Einfriertemperatur beim Dehnen dadurch, daß die Hauptmoleküle sich parallelisieren und dadurch beweglicher werden. Nun ist ja bekannt, daß bei sehr starker Verstreckung das Material kristallisiert, wobei die Beweglichkeit abnimmt.

H. Thurn (Ludwigshafen):

Wir sprechen hier von Stadien der Dehnung, bei denen noch keine Kristallisation auftritt. Dabei soll nach dem Bild, das von sechs oder acht Autoren verwandt wird – es stammt nicht von mir – zunächst nur eine gewisse Verzahnung der Ketten gelockert werden. Erst bei höheren Dehnungen käme die Komplikation, die mit dem Auftreten von Dehnungskristallisation verbunden ist, ins Spiel.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Ich glaube, das paßt sehr gut zusammen. Wenn ich Kristallisation, die bei Kautschuk auf Dispersionskräften beruht, erreichen will, müssen doch die Ketten ganz nah aneinanderkommen. Wenn also an der Parallelisierung ein wenig fehlt, dann kristallisiert das Material noch nicht, dann sind die Ketten ja noch sehr gut beweglich. Erst bei sehr guter Verstreckung und sehr großer Parallelisierung erfolgt Kristallisation. So kann man sich das doch gut erklären.

H. Thurn (Ludwigshafen):

Ich habe soeben von Herrn *Heyboer* (Delft) Kurven aus einem Vorausdruck für Linz gesehen, in denen sich das Hauptmaximum bei einem vernetzten Kautschuk, wenn ich mich recht erinnere, in der Temperaturlage nicht verschiebt. Es ist sehr interessant, daß demnach einander widersprechende Ergebnisse vorliegen.

J. Heyboer (Delft):

Darf ich hinzufügen, daß das Hauptmaximum bei geringer Dehnung im Betrage höher liegt und dann wieder abfällt. Die Verlustwinkel sind also zunächst bei geringer Dehnung viel höher und fallen dann bei weiterer Dehnung wieder stark ab.

F. Krum (Hannover):

Darf ich noch einmal auf Kautschuk zurückkommen? Wir haben schon vor längerer Zeit dielektrisch die Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Dehnung gemessen, als Funktion von Frequenz und Temperatur. Da finden wir, daß die ungereckte Probe bei geringer Dehnung von etwa 60% eine Verschiebung zu tieferen Temperaturen zeigt und außerdem eine leichte Erhöhung. Bei weiterer Dehnung bleibt die Lage des Verlustmaximums über der Temperatur nunmehr konstant, aber die Höhe des Maximums sinkt ab. Das letztere ist zweifellos eine Folge zunehmender Kristallisation bei der Dehnung.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Meinen Sie, daß durch die Kristallisation ein Teil der Bewegungen ausfällt?

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Die Höhe (bei konstanter Verschmierung der Relaxationszeiten) für den einzelnen Mechanismus hängt in erster Linie nur von der Zahl der beweglichen Gruppen, der im Feld orientierbaren Partialdipole, ab.

F. Krum (Hannover):

Wir haben das Verhalten der Proben parallel zu den dielektrischen Messungen optisch untersucht. Wir haben bei etwa 250–300% Dehnung Änderungen im Anstieg der Doppelbrechung mit der Streckung, die bisher stets als Folge der Kristallisation diskutiert worden sind, festgestellt.

H. Thurn (Ludwigshafen):

Daß diese Maxima sich von einem gewissen Dehnungsgrade nicht mehr weiter verschieben, ist, glaube ich, nicht so aufregend; denn schließlich wird ja die Behinderung soweit beseitigt sein, daß ein weiteres Verstrecken eine Änderung der Lage der Maxima nicht mehr zur Folge hat. Vielleicht ist der Widerspruch zwischen den Versuchen von *Wall* und *Miller* und denen, die Sie in Marburg durchführten, gar nicht so groß.

J. Heyboer (Delft):

Der Widerspruch ist gar nicht groß.

K. H. Illers (Aachen):

In dem Zusammenhang sollte ich noch eine Beobachtung an gequollenen vernetzten Polymeren anführen. Wenn man z. B. ein vernetztes Polystyrol aufquillt durch Dibutylphthalat bis zu Gleichgewichtsquellungsgraden von ungefähr 90 Gewichtsprozent, dann ergibt sich zwischen 70 und 90 Gewichtsprozent Quellungsgrad keine weitere Verschiebung der Temperaturlage des Maximums. Und ebenso beobachtet man auch bei diesen hochgequollenen Proben, daß die Höhe des Dämpfungsmaximums immer kleiner wird. Dehnen und Quellen haben bekanntlich oft analoge Wirkungen.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Man muß natürlich bei Quellungsvorgängen auf die Assoziationen, auf Polarität und all das achten, was zusätzlich hinzukommt. Wir wollen das Gebiet der Weichmachung hier besser nicht aufrollen, das ja stark diskutiert worden ist und hier hereinspielt, und wobei an sich das Polystyrol kein besonders glückliches, einfaches Beispiel ist, sondern ein etwas schwierigeres.

Aus dem Labor für Hochpolymere der Universität Marburg/L.

Einige neuere dielektrische Messungen an Polycarbonat, Hostaflon und Teflon und ein Zeiteffekt

*Von F. Krum (Hannover)**)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Dezember 1958)

Man findet bei Polycarbonat (Propanderivat) unterhalb der Zimmertemperatur ein ausgedehntes Tieftemperaturdispersionsgebiet (Breite etwa 200°!); der maximal auftretende tg δ beträgt für Frequenzen bis 316 kHz etwa $7 \cdot 10^{-3}$. Zwischen Zimmertemperatur und 150° C läuft dieses Dispersionsgebiet sehr flach aus (minimaler tg δ etwa $1 \cdot 10^{-3}$). Zwischen 150° C und etwa 220° C tritt ein sehr steiles Dispersionsgebiet auf, das sich maximal bis zu etwa $30 \cdot 10^{-3}$ im tg δ erhebt (Abb. 1).

Beide Dispersionsgebiete sind stark von der Vorbehandlung (Verstrecken, Tempern und Abschrecken) abhängig.

Im Tieftemperaturdispersionsgebiet dürften Orientierungsplatzwechsel des Carbonyl-Dipols als Verlustmechanismus anzusehen sein.

Beim Hochtemperaturprozeß bewirkt zunehmende Orientierung durch Verstrecken

*) Hannover-Süd, Koblenzer Str. 10.

eine Erniedrigung der Verlustwinkelmaxima, während sich Temperung durch Verschieben der Maxima zu höheren Temperaturen auswirkt, wie es unserer Erfahrung auch sonst

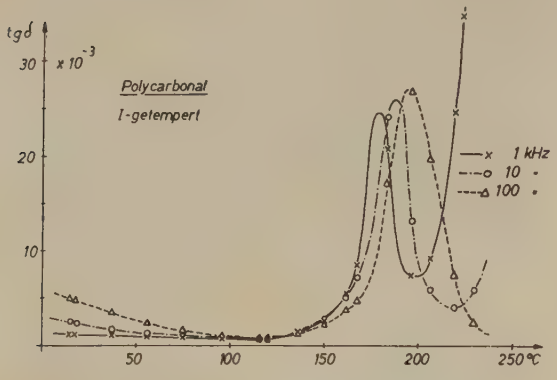


Abb. 1. Polycarbonat I – getempert. tg δ als Funktion der Temperatur für 1; 10; 100 kHz

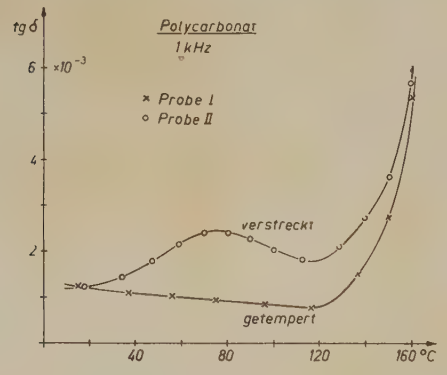


Abb. 2. Polycarbonat. Unterschied zwischen verstrecktem und unverstrecktem Material im Bereich des Verstreckungsdispersionsgebietes für 1 kHz. (Ordinatenmaßstab vergrößert, vgl. mit Abb. 2 und 3)

für partielle kristalline Substanzen entspricht. Das Hochtemperaturdispersionsgebiet hängt mit der Einfriertemperatur (149°C) zusammen.

Mehrfaches Verstrecken und Tempern derselben Probe ergibt einen besonderen starken Effekt in der angegebenen Richtung.

Deutung und Diskussion des Hoch- und Tieftemperaturmaximums an Polycarbonat werden durch Vergleich mit Messungen an Terylen erleichtert; denn bei beiden Stoffen treten einander entsprechende Maxima auf, was auf gewisse strukturelle Gemeinsamkeiten zurückgehen dürfte (1, 2).

Interessant ist, daß bei verstreckten Proben im Gebiet zwischen Zimmertemperatur und 120° C ein Maximum neu auftritt, welches bei genügend lang und hochgetemperten Proben auch nicht andeutungsweise zu erkennen ist (Abb. 2).

Dies ist eine Parallele zu den Ergebnissen von *F. H. Müller* und *K. Huff* am Polyamid unter ähnlichen Bedingungen (3).

Auch im Gebiet dieses „Verstreckungs"-Maximums ist der Verlauf des tg δ abhängig von der Vorbehandlung, d. h. genauer: Temperbehandlung *zusätzlich* zu Verstreckung modifiziert den Verlauf. Dies hat vielleicht praktische Bedeutung.

Das gesamte Temperaturgebiet von —190° bis +260° C bei Hostaflon wird beherrscht von einem weit auslaufenden Dispersionsgebiet, dessen Maxima für die gemessenen Frequenzen (1–316 kHz) zwischen Zimmertemperatur und 100° C liegen (Abb. 3). Die Höhe dieses Maximums (sog. amorphes Maximum) ist von der Vorbehandlung abhängig. Mit

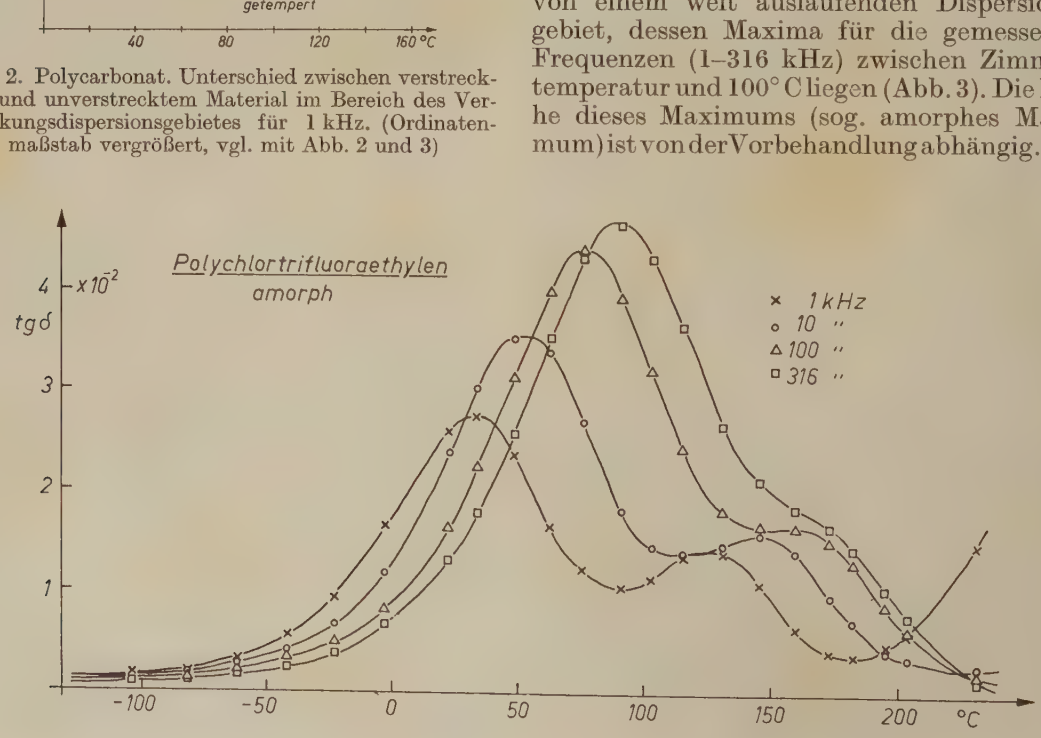


Abb. 3. Vgl. Text

zunehmender Kristallinität nimmt die Höhe des Maximums von etwa $2{,}7 \cdot 10^{-2}$ bis auf $2{,}1 \cdot 10^{-2}$ ab (für 1 kHz). Durch Verstrecken wird das amorphe Maximum überraschenderweise stark erhöht, und zwar für 1 kHz auf $3{,}6 \cdot 10^{-2}$ im tg δ. Bei sehr tiefen Temperaturen finden sich im tg δ-Gebiet von 1 bis $10 \cdot 10^{-4}$ Andeutungen kleinerer Maxima. Diese Effekte werden bei Temperaturen unterhalb —100° C beobachtet.

Bei höheren Temperaturen (100–150° C) befindet sich ein weiteres Dispersionsgebiet, welches im tg δ niedriger liegt als das sog. amorphe Maximum. Dieses Maximum hängt wahrscheinlich mit der Einfriertemperatur zusammen. Seine Untersuchung wird erschwert durch die Nachbarschaft mit dem weitauslaufenden amorphen Maximum, dessen Hochtemperaturflanke das kleinere Dispersionsgebiet je nach Frequenz leicht überdecken kann.

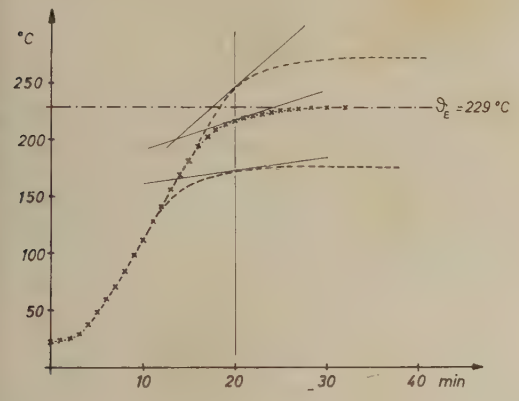


Abb. 4. Beispiel für zeitlichen Verlauf der Temperatur im Kondensator am Ort der Meßprobe beim Erwärmungsversuch. Als Beispiel Endtemperatur 229° C. Der Verlauf für andere Endtemperaturen ist gestrichelt eingezeichnet. Bei niedrigeren oder höheren Endtemperaturen zweigt der obere Verlauf der Temperatur früher oder später vom linearen Teil der Kurve ab, so daß höhere Endtemperaturen auch höhere Erwärmungsgeschwindigkeiten c im oberen Temperaturbereich bedeuten. Siehe verschiedene Neigung der Tangenten zu einem gegebenen Zeitpunkt (20 min).

Im Gebiet der Schmelze findet sich ein monotoner Auslauf und schließlich ein Anstieg.

Es schien nun interessant, einmal zu untersuchen, ob sich bei Hostaflon im Gebiet der höheren Temperaturen auch zeitliche Veränderungen beobachten lassen. Hostaflon sollte zu solchen Untersuchungen geeignet sein, weil sich die Messungen an diesem partiell-kristallinen Material sehr präzise reproduzieren lassen.

Die oben mitgeteilten Messungen waren also Gleichgewichtsmessungen, d. h. zwischen den einzelnen Meßpunkten wurde jeweils das thermische Gleichgewicht abgewartet. Wir haben nun beispielsweise die Temperatur von 20° C innerhalb von 15 min auf mehr als 200° C erhöht, um evtl. Zeiteffekte zu erfassen (Abb. 4). Dabei wurden möglichst viele Meßpunkte für den tg δ in zeitlicher Abhängigkeit aufgenommen. Aus der so gewonnenen Messung von tg δ als Funktion der Zeit und aus dem ebenso bekannten zeitlichen Verlauf der Temperatur der Probe lassen sich die tg δ-Messungen – wie gewöhnlich– als Funktion der Temperatur umrechnen und auftragen (Abb. 5).

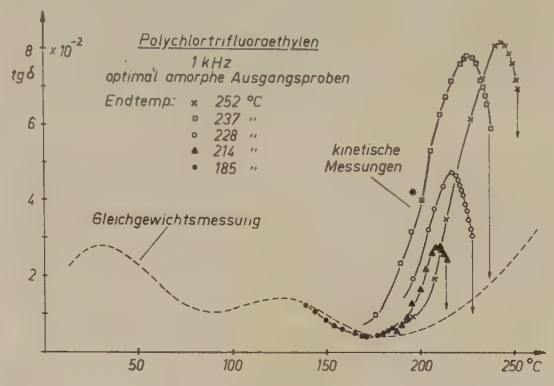


Abb. 5. Polychlortrifluoräthylen, amorphe Ausgangsproben, Erwärmungsversuch. Temperaturverlauf des tg δ bei 1 kHz für verschiedene Endtemperaturen, umgerechnet aus Abb. 19. Pfeile geben Abfall des tg δ bei konstanter Temperatur an. Gestrichelte Kurve = Gleichgewichtsmessung nach Abb. 12

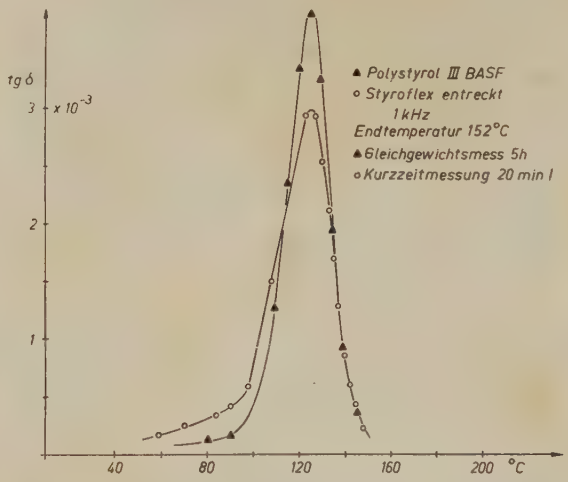


Abb. 6. Polystyrol, entrecktes Styroflex (Kreise), Erwärmungsversuch. Temperaturverlauf des tg δ bei 1 kHz, umgerechnet aus dem zeitlichen Verlauf. Dreiecke = Gleichgewichts-Präzisionsmessung an Polystyrol III BASF von *O. Broens* (1)

Überraschenderweise ergibt sich bei solchen Messungen im Gebiet der Schmelze eine zeitlich vorübergehende starke Erhöhung des tg δ. Diese kann bis zum 10fachen Wert der Gleichgewichtsmessung betragen und hängt stark von der Erwärmungsgeschwindigkeit ab.

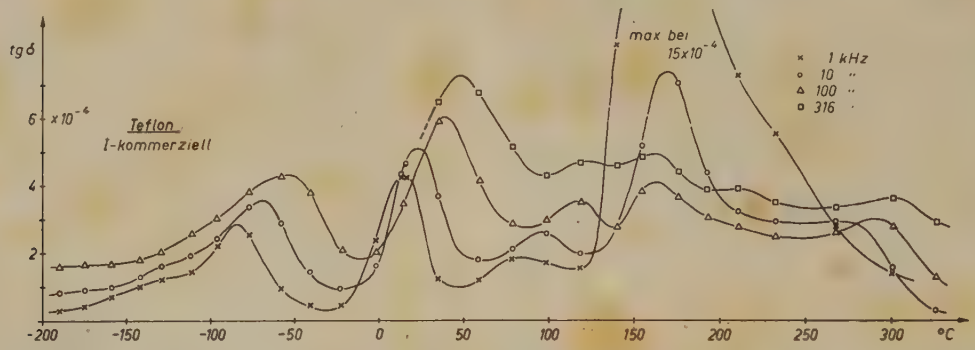


Abb. 7. Polytetrafluoräthylen I – kommerziell. tg δ als Funktion der Temperatur für 1; 10; 100 und 316 kHz

Wir haben den Versuch mit dem amorphen Polystyrol wiederholt (Abb. 6). Hier ergibt die Umwertung auf $\mathrm{tg}\,\delta = f(T)$ dasselbe wie eine Gleichgewichtsmessung. Aus der Tatsache, daß dieser Überhöhungseffekt bei einem amorphen Material offenbar nicht beobachtet werden kann, schließen wir, daß es sich um einen Effekt handelt, der mit dem Aufschmelzen oder der Bildung von Kristalliten zusammenhängt.

Sämtliche Proben wurden übrigens nach dem Experiment bei Zimmertemperatur zurückgemessen und zeigten dann infolge langsamer Abkühlung ohne Ausnahme den tg δ-Wert der maximal kristallinen Hostaflon-Proben. Das Material kann also keine chemischen Veränderungen erfahren haben, auf welche der Überhöhungseffekt zurückzuführen wäre.

Nach einigen Angaben in der Literatur schien es wenig aussichtsreich zu sein, etwas aus dem tg δ-Verlauf bei Polytetrafluoräthylen sehen zu können. Es existieren Mitteilungen, nach denen der Verlauf des tg δ bei Teflon unabhängig von Temperatur und Frequenz etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ im tg δ betragen soll. Tatsächlich liegt auch in unseren Messungen der Kurvenverlauf im wesentlichen innerhalb dieser Grenzen (Abb. 7). Jedoch ergeben sich bei sämtlichen Umwandlungstemperaturen deutlich Maxima. Natürlich erfordert ihre Feststellung eine entsprechend hohe Meßgenauigkeit. Wie bei den meisten Hochpolymeren findet man z. B. für 1 kHz zwischen —120 und —60° C ein Tieftemperaturdispersionsgebiet, auf dessen Tieftemperaturflanke ein weiteres kleines Maximum angedeutet ist. Bei 20° C, 80° C und etwa 160° C finden sich weitere Verlustwinkelmaxima. Alle diese Maxima sind auch von der Vorbehandlung abhängig. Aus den dielektrischen Messungen kann abgelesen werden, daß es sich bei dem Tieftemperaturmaximum um Vorgänge im amorphen, bei dem 20°-Maximum um solche im kristallinen Bereich handelt. Noch nicht im einzelnen zu deuten sind die Verhältnisse bei dem 160°-Maximum.

Bei Temperaturen zwischen 150° und 320° C scheinen kleine Dispersionsgebiete einander zu überdecken.

Es ist interessant, Verlustwinkelmessungen an Teflon mit solchen an Polyäthylen zu vergleichen (Abb. 8). Obwohl doch Teflon und Polyäthylen sehr verschiedene Eigenschaften

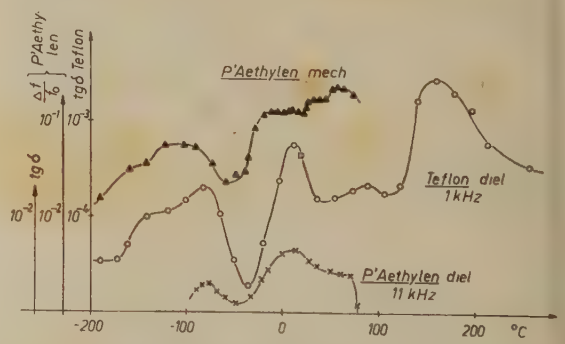


Abb. 8. Vergleich zwischen Messungen der mechanischen Dämpfung und des dielektrischen Verlustwinkels (tg δ) an Polyäthylen nach *Oakes* und *Robinson* (35) und einer eigenen tg δ-Messung an Teflon

haben, scheint die Ähnlichkeit in der chemischen Struktur auszureichen, um eine auffällige Analogie der Verlustwinkelkurven zu erzeugen. Wenn es auch nahe liegt, die bei beiden Stoffen auftretenden Maxima ein-

ander zuzuordnen, so tun wir dies nur mit Zurückhaltung, solange nicht genauere Kenntnisse über die einzelnen Umwandlungsgebiete, besonders für Polyäthylen, vorliegen.

Schrifttum

1) *Krum, F.*, und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **164**, 81 (1959); Dissertation, Marburg/Lahn (D4)(1959).
2) *Krum, F.*, Vortrag „Rheologie-Kongreß", Bad Oeynhausen 1958, Rheol. Acta **1**, Heft 4–6 (1959).
3) *Huff. K.* und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **153**, 5 (1957).

K. Wolf (Ludwigshafen):

Es wird schwer sein, insbesondere den Effekt der raschen Aufheizung zu übersehen und hier zu diskutieren.

H. G. Kilian (Aachen):

Ich hätte eine Frage an Herrn *Krum*. Was verstehen Sie unter der maximal amorphen Hostaflonprobe? Haben Sie das Material abgeschreckt?

F. Krum (Hannover):

Maximal-amorph und optimal-kristallin nenne ich das, was ich durch rasches Abschrecken bzw. langes Tempern erhalte. Unsere Meßproben sind sehr dünne Plättchen.

H. G. Kilian (Aachen):

Wenn Sie das Hostaflon unter die Einfriertemperatur abschrecken, die ich röntgenographisch bei etwa 73° festgestellt habe, dann ist es völlig amorph. Sie können den Flüssigkeitszustand einfrieren. Aber sobald Sie aufheizen, erhalten Sie oberhalb der Einfriertemperatur eine spontane Kristallisation. Diese Kristallisation können Sie nicht vermeiden[1]).

F. Krum (Hannover):

Messungen von *Hoffman* und von *Price* sind übereinstimmend derart, daß der Kristallisationsgrad – das geht aus volumetrischen Messungen hervor – bei amorphen und kristallinen Proben von 70 bis 90% schwankt. Das sind die Ergebnisse an dem entsprechenden amerikanischen Material (Kel F).

H. G. Kilian (Aachen):

Man kann natürlich durch entsprechende Vorbehandlung die verschiedensten Kristallisationsgrade erzeugen. Es setzt aber immer dann eine Nachkristallisation ein, wenn man das Ende der Kristallisation nicht abwartet. Das ist beim Abschrecken unter die Einfriertemperatur ganz sicher der Fall. Ich möchte fragen, auf welche Temperatur Sie die Proben abgeschreckt haben.

F. Krum (Hannover):

Auf Zimmertemperatur. Wir sollten natürlich, wie heute morgen schon diskutiert, berücksichtigen, daß die verschiedenen Meßmethoden der Kristallinität ganz verschiedene Werte geben können.

H. G. Kilian (Aachen):

Mein Hinweis sollte eine Hilfe für die Deutung der Meßergebnisse sein. Hierbei müssen Sie, wenn Sie die Probe unter die Einfriertemperatur abschrecken, beim Aufheizen über diese Temperatur mit Kristallisation oder Nachkristallisation rechnen. Dabei scheint es nicht wesentlich zu sein, durch welche Kennzahl (durch welchen Kristallisationsgrad) dieser physikalische Sachverhalt beschrieben wird.

F. Krum (Hannover):

Wir haben auch in diesem Gebiet die zeitabhängigen Messungen ausgeführt, die so eigenartige Ergebnisse gebracht haben. Aber es ist wohl nicht möglich, hier weiter im einzelnen darauf einzugehen.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Was hier gesagt wird, ist mit der Erfahrung in Übereinstimmung. Stoffe, die nicht sehr schnell kristalllisieren – und dazu gehört ja Monochlortrifluoräthylen (anders als Teflon oder Polyäthylen) –, kann man ganz amorph abschrecken. Über der Einfriertemperatur kristallisieren diese Substanzen je nach dem Zeit-Temperaturprogramm bis zu einem gewissen erheblichen Grad. Es ist auch verständlich, daß man unterhalb des Schmelzpunktes diese Kristallisation bei bestimmten Stoffen und bestimmter Vorgeschichte durch Tempern noch verbessern kann. Problematisch erscheint, was von einem solchen Verhalten abweicht.

F. Krum (Hannover):

Wir messen unsere dielektrischen Werte oberhalb des Schmelzpunktes so, daß das Material tatsächlich als eine flüssige Schicht auf den Elektroden liegt. Ich möchte nochmals betonen, daß der Zeitbedarf bei der Kristallisation wohl die Ursache für diesen Überhöhungseffekt sein wird. Ohne diesen Zeitbedarf also, bei spontanem Einstellen des Gleichgewichtes, wie im Falle des Polystyrols, gibt es einen solchen Überhöhungseffekt in tg δ nicht.

H. Hendus (Ludwigshafen):

Es scheint aus den Gründen, die Sie genannt haben, doch sehr fraglich, ob dieser zeitliche Effekt ein Entschlaufungseffekt ist. Sie hatten ja bei den niedrigeren Temperaturen einen langsameren Ablauf als bei den höheren.

F. Krum (Hannover):

Ich habe vom Aufschmelzen der noch vorhandenen Nahordnungen gesprochen. Wir müssen berücksichtigen, daß in einem gewissen Intervall nur eine Abhängigkeit von der Zeit, in einem anderen von Temperatur und der Zeit vorliegt.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Kennen Sie das Molekulargewicht Ihrer Substanz?

F. Krum (Hannover):

Es liegt mindestens bei 50000 und höchstens (nach der Literatur, wir haben es selbst nicht messen können) bei 500000.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Sie haben es nicht selbst gemessen? Es spielt ja eine maßgebende Rolle für das, was im Schmelzbereich geschieht, und dafür, wie schnell etwas geschieht.

H. A. Stuart (Mainz):

Jede Messung, die etwas über die Ordnung der Schmelze aussagen würde, wäre höchst erwünscht. Aber es ist ja leider so schwer, solche Messungen zu machen, weil man nie die Gewähr dafür hat, vermutlich auch nicht beim Hostaflon, daß oberhalb des Schmelzpunktes bei dem erforderlichen thermischen Quälen über viele Stunden *die Substanzen* wirklich *chemisch*

[1]) Diss. *Kilian* (Aachen 1958), Z. Elektrochem. **63**, 30 (1959).

stabil sind. Wenn man einen Chemiker fragt: „Ist das Material stabil?", so kann er einem das nicht beantworten. Entweder es gibt Zersetzungen oder Vernetzungen. Beides sind gegenläufige Effekte. Und beide stören uns. Wir haben keine anständige Substanz, mit der man als Physiker vernünftige Messungen in der Schmelze machen kann.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Darum ist es, glaube ich, besonders wichtig, daß man derartige Messungen jeweils mit ultraspektroskopischen Untersuchungen der Proben in allen Zuständen kontrolliert. Das gilt ja auch z. B. für die bestrahlten Proben, bei denen ebenfalls erst die Ultrarot-Messungen besagen, an welcher Stelle die Doppelbildungen liegen und evtl. CO entstanden ist. Sonst sind Aussagen gefährlich. Damit soll natürlich speziell über diese Effekte nichts gesagt werden, aber man sollte die Kontrolle vornehmen.

F. Krum (Hannover):

Man muß erst einmal den dielektrischen Effekt gefunden haben, ehe man ihn ultrarotspektroskopisch kontrollieren kann. Bei meinem Referat war zunächst nur an die einfache Mitteilung des experimentellen Befundes gedacht, ohne weitere Folgerungen. Es erschien uns der Effekt auffällig genug, ihn hier zu erwähnen.

Dielektrisch haben wir jedenfalls an „beliebig gequältem" Material dieselben Messungen immer wieder exakt reproduzieren können und bei Rückkontrollen mit den relativ empfindlich ansprechenden tg δ-Werten stets den Anfangswert reproduzieren können. Es scheint so, als ob also das Hostaflon gerade eine solche Substanz von „ausreichender chemischer Stabilität" sein könnte.

Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde, Technische Hochschule Aachen

Röntgenuntersuchungen an Teflon

Von H. G. Kilian

Mit 4 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 12. Mai 1959)

Wir möchten einige Ergebnisse aus unseren Untersuchungen am Teflon (1, 2) mitteilen und diese den mechanischen Schwingungsmessungen von *McCrum* an die Seite stellen, die von Herrn *Thurn* im Vortrag erwähnt worden waren. Es wird versucht, den Einfluß unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung auf die Kristallumwandlungen des Teflons durch molekulare Vorstellungen zu erläutern.

Die Struktur des Teflons ist, wie *Bunn* (3) und andere festgestellt haben, bei Zimmertemperatur (22° C) hexagonal mit einer Identitätsperiode in Richtung der hexagonalen c-Achse (Richtung der Kettenachsen) von 16 Å. Diese große Identitätsperiode ergibt

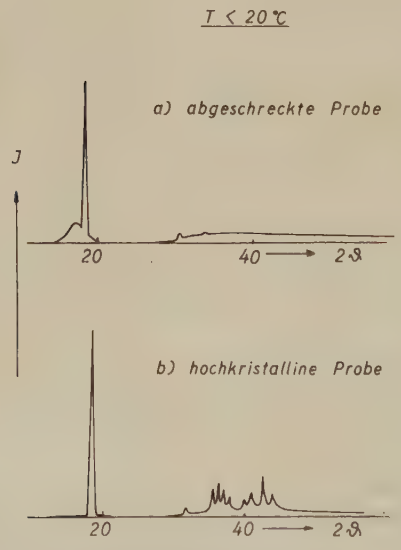


Abb. 1. Die Beugungsbilder der hochkristallisierten und der abgeschreckten Teflonprobe bei — 10° C (monokline Modifikation der hochkristallinen Probe)

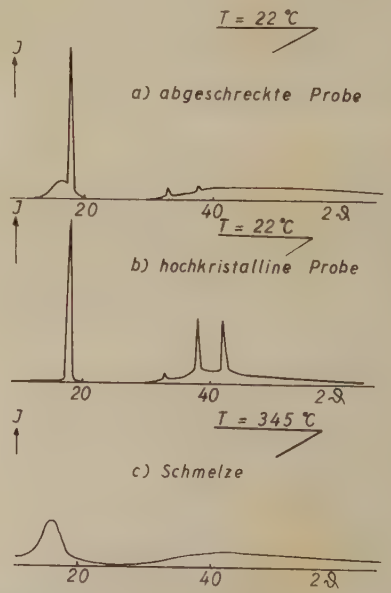


Abb. 2. Die Beugungsbilder der hochkristallinen und der abgeschreckten Teflonprobe bei 22° C (hexagonale Modifikation der hochkristallinen Probe). Das Beugungsbild c gibt zum Vergleich das Bild der Schmelze

ich, weil das Teflon als *intra*molekulare Ordnung[1]) eine Spirale einstellt. Unterhalb 8° C hat das Gitter wahrscheinlich monokline Struktur (1, 2), oberhalb 30° C ist es pseudohexagonal[2]).

Wir haben zwei extrem unterschiedlich vorbehandelte Proben untersucht, die eine war durch Tempern dicht unterhalb des Schmelzendes ($^1/_2$ Jahr) hochkristallisiert, die andere war aus der Schmelze abgeschreckt worden. Die Abb. 1, 2 und 3 zeigen die Beugungsbilder der beiden Proben bei verschiedenen Temperaturen, wonach sich das Beugungsbild der hochkristallisierten Probe in-

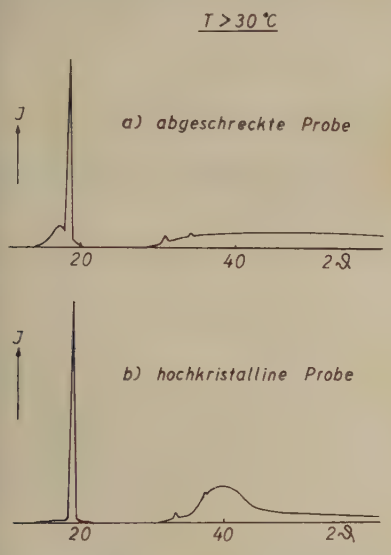


Abb. 3. Die Beugungsbilder der hochkristallinen und der abgeschreckten Teflonprobe bei 40° C (pseudohexagonale Modifikation der hochkristallisierten Probe)

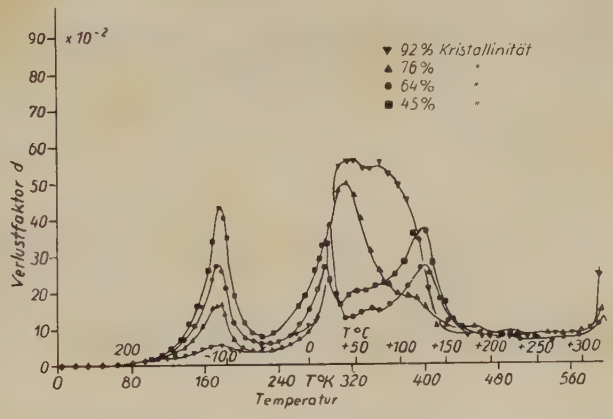


Abb. 4. Temperaturkurven der mechanischen Verluste und der G-Moduln von Polytetrafluoräthylen mit verschiedenem Kristallinitätsgrad bei Frequenzen um einige Hz nach (4).

spiralen eingestellt, deren Auftreten Voraussetzung für den Aufbau einer dreidimensionalen Gitterordnung, also der monoklinen und der hexagonalen Zelle ist. Der Übergang der hexagonalen Struktur in die pseudohexagonale wird durch elastische Gitterschwingungen erklärt. Dabei wird angenommen, daß es sich um eine Art Korkzieherschwingung der Moleküle handelt, welche nach Maßgabe des sterischen und des elektrischen[4]) Profils der Spirale in Richtung der Kettenachsen stattfindet. Durch entsprechend große Amplituden nimmt nicht nur die Intensität der Pyramideninterferenzen (Abb. 2b um $2\vartheta = 40°$) ab, sondern die Linien werden stark verbreitert. Oberhalb 30° C resultiert dann als Überlagerung der beiden verbreiterten Pyramideninterferenzen eine *breite*, verwaschene Interferenz um $2\vartheta = 40°$. Je besser die Spiralen ausgebildet sind, um so deutlicher vollziehen sich im Beugungsbild die Umwandlungen bei 20° C und 30° C.

Da bei der abgeschreckten Probe kein Strukturwechsel nachzuweisen ist, ist vermutlich durch das Abschrecken die Ausbildung der Spirale vollkommen unterbunden worden. Intramolekular ist die Unordnung der Schmelze eingefroren, wie der Vergleich der Beugungsbilder 2a und 2b um $2\vartheta = 40°$ nachweist, und es kann naturgemäß keine der beiden Umwandlungen stattfinden.

Die laterale Kristallisation und die Herstellung der Spirale können in gewisser Weise

folge der Kristallumwandlungen in der erwarteten Weise ändert. Das Beugungsbild der abgeschreckten Probe dagegen bleibt unverändert, die Struktur ist bei allen Temperaturen pseudohexagonal.

Dieses Verhalten ist auf folgende Weise erklärt worden (1, 2): Die hochkristallisierte Probe hat – vor allem während der langen Temperbehandlung – lateral[3]) und intramolekular die höchste Ordnung erreicht. Es haben sich weitgehend also die Molekül-

[1]) Die intramolekulare Ordnung betrifft die periodische Anordnung der Atomgruppen innerhalb des Moleküls selbst.

[2]) Pseudohexagonal ist eine hexagonale Ordnung mit statistischer Unordnung in Richtung der hexagonalen c-Achse (Molekülängsachsen) (nur laterale Ordnung siehe Note 3).

[3]) Lateral betrifft die Ordnung in den beiden Richtungen des Gitters, in welchen nicht die Kettenachsen liegen.

[4]) Unter dem elektrischen Profil soll die aus der Spiralanordnung der Dipole CF_2 resultierende Dipolpotentialverteilung um die Kettenachse verstanden werden, die von uns näherungsweise berechnet worden ist (1, 2).

unabhängig voneinander ablaufen. Man kann also z. B. Proben herstellen, die lateral stark kristallisiert sind und keine Spirale ausgebildet haben, und umgekehrt.

Abb. 4 zeigt die erwähnten Messungen der mechanischen Verluste von *McCrum* (4). Je kleiner der Kristallisationsgrad ist[5]), um so kleiner werden die Verluste im Temperaturbereich der Umwandlungen[6]). Die Vertauschung der Reihenfolge in den beiden Kurven $\alpha = 64\%$ und $\alpha = 45\%$ muß offenbar dadurch erklärt werden, daß die Probe mit dem kleineren Kristallisationsgrad die bessere intramolekulare Ordnung – also die besser ausgebildeten Spiralen besitzt.

[5]) Nach einer persönlichen Information erfaßt der von *McCrum* angegebene Kristallisationsgrad nur die laterale Ordnung.

[6]) Wegen einer genaueren Diskussion der Verlustmessungen in Abhängigkeit von der Frequenz wird auf die Arbeit von *Illers* und *Jenckel* (5) verwiesen.

Schrifttum

1) *Kilian, H. G.*, Dissertation (Aachen 1959).
2) *Kilian, H. G.* und *E. Jenckel*, Z. Elektrochem. 6
308 (1959).
3) *Bunn, C. W.* und *E. R. Howells*, Nature (Londo
175, 549 (1954); *Bunn, C. W.*, J. Appl. Chemistry
266 (1951); *Bunn, C. W.* und *H. A. Rigby*, Natu
(London) **164**, 583 (1949).
4) *McCrum, N. G.*, International High Polym
Conference (1958).
5) *Illers, K. H.* und *E. Jenckel*, Kolloid-Z. **160**, 9
(1958).

Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde, Technische Hochschule, Aachen

Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors von Polytrifluormonochloräthyle (Hostaflon) und Polytetrafluoräthylen (Teflon)

Von K. H. Illers und E. Jenckel

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Mai 195

Wir haben umfangreiche mechanische Untersuchungen an Polytrifluormonochloräthylen und Polytetrafluoräthylen durchgeführt, von denen ich einige Ergebnisse hier erwähnen möchte. Die Messungen wurden bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz in einer registrierenden Torsionspendel ausgeführt.

Zunächst zum Hostaflon: Im Temperaturbereich zwischen —180 und +200° C findet man zwei mechanische Relaxationsgebiete

Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors von Polytrifluormonochloräthylen (Hosta flon) für verschiedene Kristallisationsgrade α und verschiedene Konzentrationen an Chloroform. Frequenz: 1 H

eren Schwerpunkte bei dieser Frequenz für ollkommen amorphes Material bei +100 nd —20° C liegen (siehe Abb. 1). Die Tem-eraturlage der beiden Maxima verschiebt ich auch nicht, wenn man eine durch Tem-ern bei 200° C zu ca. 70% kristallisierte robe untersucht. Die amorphe Probe zeigt hr Dämpfungsmaximum allerdings nur cheinbar bei +100° C; denn oberhalb der Einfriertemperatur T_E, die man aus Messun-en des Brechungsindex und des Ausdeh-ungskoeffizienten bei +73° C findet, setzt pontane Kristallisation ein. Dadurch wird er amorphe Anteil verringert, und bei kon-tanter Temperatur wird die Dämpfung leiner. Dadurch tritt eine scheinbare Ver-agerung des Maximums nach +100° auf. Die hochkristalline Probe zeigt das ent-prechende Maximum bei +90° C. Seine ntensität ist aber nur etwa halb so roß wie beim amorphen Material. Dies eutet schon darauf hin, daß es sich um enjenigen molekularen Prozeß handelt, er auch das Einfrieren der Gleichge-wichtsschmelze zum Glase bestimmt: das Einfrieren der mikro-*Brown*schen Bewegung der Kettensegmente. Das Dämpfungsmaximum liegt hier – wie bei vielen andern amorphen Polymeren – bei einer Frequenz von 1 Hz ca. 20° C oberhalb der (statisch gemessenen) Ein-friertemperatur.

Bringt man in das amorphe Hostaflon durch Quellung bei +50° C 9% Chloro-form ein, so verschiebt sich dieses Dämpfungs-maximum nach +15° C. Dies ist der be-kannte „Weichmachungseffekt", den man von den Hauptdispersionsgebieten aller amor-phen Polymeren kennt. Er gibt ebenfalls einen deutlichen Hinweis auf die Richtigkeit obiger Deutung. Durch die so hervorgerufene Erniedrigung der Einfriertemperatur auf etwa 0° befindet sich das gequollene Hosta-flon bei Zimmertemperatur oberhalb der Einfriertemperatur und kann deshalb nach-kristallisieren. Nach Röntgenbeugungsmes-sungen, für die ich Herrn Dr. *Kilian* zu Dank verpflichtet bin, ist aber im gequollenen Ma-terial eine sehr starke Verringerung der Kristallqualität gegenüber dem kristallinen reinen Hostaflon festzustellen. Eine Verrin-gerung der Lösungsmittelkonzentration auf 4,5 Gew.-% (durch Abdampfen und anschlie-ßendes Homogenisieren im abgeschmolzenen Glasröhrchen bei 100° C) liefert eine Dämp-fungskurve, die nur leicht zu höheren Tem-peraturen verschoben ist, aber in ihrer Inten-sität abgenommen hat. Das rührt daher, wie durch Röntgenmessungen bestätigt wurde, daß beim Abdampfen und Homogenisieren natürlich Nachkristallisation eingetreten ist, so daß in dem verbleibenden amorphen An-teil nahezu die gleiche Lösungsmittelkonzen-tration herrscht wie vorher.

Das zweite Absorptionsgebiet bei —20° C ändert seine Temperaturlage weder mit dem Kristallisationsgrad noch nach Lösungsmit-telzusatz. Seine größere Intensität beim amorphen Material verführt zwar zunächst zu einer Zuordnung zu den amorphen Berei-chen, doch mag dies auch von der Überla-gerung mit dem bei +100° C liegenden Ma-ximum herrühren und ist daher nicht sicher zu entscheiden. Auch gibt es Andeutungen dafür, daß sich in diesem breiten Absorptions-

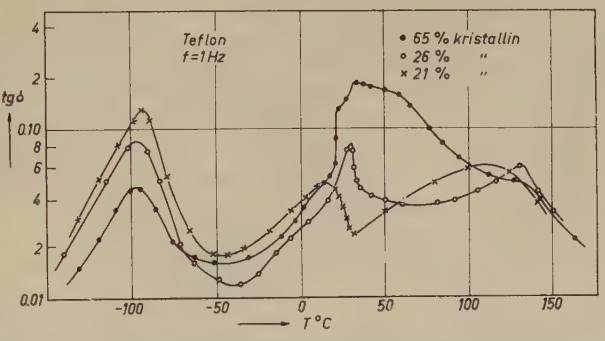


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors von Polytetrafluoräthylen bei verschiedenen Kristallisationsgraden. Frequenz: 1 Hz

gebiet mehrere Maxima überlagern. Eine Zu-ordnung desselben zu molekularen Mechanis-men ist nach unseren bisherigen Kenntnissen noch nicht möglich. Aber sicher handelt es sich hier nicht um das der glasigen Erstarrung zugeordnete Absorptionsgebiet.

Als nächstes seien einige Ergebnisse un-serer Messungen an Teflon mitgeteilt (1). Im Temperaturbereich zwischen —180 und +200° C treten drei Dämpfungsmaxima auf, die bei einer Frequenz von 1 Hz bei ca. —100, +20 bis +30 und bei +130° C liegen. Siehe Abb. 2. Diese Messungen bestätigen also im wesentlichen recht gut die Ergebnisse von Herrn *McCrum* (2). Durch scharfes Ab-schrecken aus der Schmelze bzw. mehrmona-tiges Tempern dicht unterhalb des Schmelz-punktes konnten aus dem Ausgangsmaterial (mit undefinierter Vorgeschichte) Proben der angegebenen Kristallisationsgrade gewonnen werden. In diesen Kristallisationsgraden sind sowohl die Ordnungen in Längsrichtung der Moleküle als auch senkrecht dazu erfaßt. Wie Herr *Kilian* eben ausführte, möchten

wir das bei +130° C liegende Maximum mit dem Einfrieren der amorphen Bereiche in Zusammenhang bringen.

Bei +20° C findet in den kristallinen Bereichen ein Modifikationswechsel statt (Umwandlung 1. Ordnung), dem bei +30° C eine weitere Umwandlung höherer Ordnung folgt. Die Umwandlungserscheinungen beherrschen das mechanische Verhalten dieses Polymeren in diesem Temperaturbereich. Wie man in Abb. 2 für die hochkristalline Probe sieht – nur in dieser treten die Umwandlungserscheinungen scharf auf –, ändert sich der mechanische Verlustfaktor bei den Umwandlungstemperaturen ziemlich sprunghaft. Das ist auch zu erwarten und von vielen andern Größen bekannt, z. B. vom Volumen, Dielektrizitätskonstante usw. Man ist geneigt zu glauben, daß unterhalb von 20° C, wo die Substanz in der monoklinen Modifikation vorliegt, die Dämpfung bestimmt wird durch die Platzwechsel in dieser relativ dichten Packung. Oberhalb 20° C, in der hexagonalen Modifikation, könnten die Platzwechsel erleichtert sein, oder aber es setzt hier plötzlich ein anderer Platzwechselmechanismus ein, der für diese Modifikation charakteristisch ist, und aus diesem Grunde zeigt der Verlustfaktor bei dieser Temperatur einen Sprung. Das gleiche spielt sich bei +30° C noch einmal ab, wenn auch etwas verschmiert.

Das Tieftemperaturmaximum findet man in dem Bereich der erfaßten Kristallisationsgrade unabhängig von diesen bei der gleichen Temperatur. Aus der Frequenzabhängigkeit von T_{max} leitet sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 18 kcal/Mol ab. Diesen Wert findet man ebenfalls unabhängig vom Kristallisationsgrad. Da diese Aktivierungsenergie sich um eine Größenordnung von den Aktivierungsenergien von amorphen Polymeren im Bereich der Einfriertemperatur unterscheidet und auch eine ganz andere Temperaturabhängigkeit aufweist, schließt man zunächst, daß es sich bei diesem Tieftemperatur-Relaxationsprozeß nicht um Segmentplatzwechsel im Sinne einer mikro-*Brown*schen Bewegung handelt. Für diese Annahme spricht auch, daß eine abgeschreckte Probe erst oberhalb +100° C nachzukristallisieren beginnt. Zu der Kurve für das Ausgangsmaterial (26% kristallin) ist zu sagen, daß wir nicht wissen, was in bezug auf die mechanische und thermische Vorbehandlung mit diesem Material beim Fabrikationsprozeß geschehen ist. Sobald man Zwischenkristallisationsgrade durch verschieden schnelles Abkühlen aus der Schmelze herstellt, so ordnen sich die Verlustfaktorkurven recht ordentlich zwischen die extremen Grenzfälle ein.

Zum Schluß möchte ich noch kurz auf eine Erscheinung eingehen, die kürzlich von *Fitzgerald* in den USA publiziert wurde (3). Dort wurde beim Teflon eine Resonanzabsorption bei etwa 400 Hz festgestellt, und bei höheren Frequenzen traten noch höhere Harmonische auf. Diese Resonanzabsorptionsmaxima sind noch schmaler als im einfachen *Debye*schen Fall. Aus verschiedenen Überlegungen schienen uns diese Messungen recht fraglich zu sein, und wir haben sie deshalb mit andern Meßverfahren überprüft.

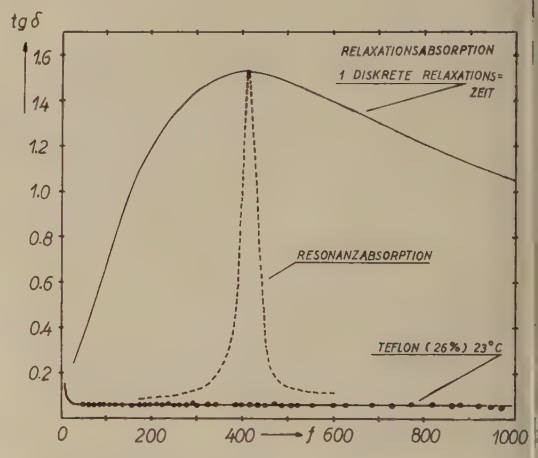


Abb. 3. Die Frequenzabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors von Polytetrafluoräthylen bei 23° C. ●●● Eigene Messungen. – – – Nach Messungen von *Fitzgerald*. Ausgezogene Kurve: Für eine diskrete Relaxationszeit berechnete Verlustfaktorkurve

Wir haben in Abständen von ca. 10 Hz den mechanischen Verlustfaktor bestimmt bei 23° C, und es zeigte sich, daß bei dieser Temperatur der Verlustfaktor im Frequenzbereich zwischen 30 und 1000 Hz etwa konstant ist. Der erwähnte Effekt ist also nicht vorhanden. In Abb. 3 sind unsere Messungen zusammen mit der aus der *Fitzgerald*schen Messung berechneten Verlustfaktorkurve wiedergegeben. Wahrscheinlich ist dort dieser Effekt durch irgendwelche Apparateresonanzen vorgetäuscht, obwohl *Fitzgerald* solche ausschließen zu können glaubt.

Schrifttum

1) *Illers, K. H.* und *E. Jenckel*, Kolloid-Z. **160**, 97 (1958).
2) *McCrum, N. G.*, Vortrag Int. High Polym. Conf. (Nottingham 1958).
3) *Fitzgerald, E. R.*, J. Chem. Phys. **27**, 1180 (1957).

K. Wolf (Ludwigshafen):

Ich glaube, das Bild vom Teflon ist nun eigentlich ziemlich klar und übereinstimmend, und es ist, glaube ich, nicht etwas sonderlich Abweichendes mehr festzustellen, auf Grund dessen, was hier von verschiedenen Seiten gesagt worden ist.

H. Thurn (Ludwigshafen):

Die Aktivierungsenergie von etwa 18 kcal/mol ist etwas ungewöhnlich. Beim Polyäthylen liegt das Tieftemperaturmaximum bei — 110° bei tiefen Frequenzen. Wir haben nun die Verschiebung dieses Tieftemperaturmaximums über sieben Frequenzdekaden mechanisch verfolgt und gefunden, daß sich eine Aktivierungsenergie in der Gegend – je nach den Frequenzbereichen, in denen man sie berechnet – zwischen 15 und 20 kcal/mol ergibt. Wir glauben, daß dieses Maximum demjenigen Mechanismus entspricht, der, wäre der Stoff nicht partiell-kristallin, als das Haupterweichungsgebiet anzusehen wäre. Man kann das aus verschiedenen Experimenten von *Schmieder* und *Wolf* schließen. Es ist interessant, daß die Verschiebung dieses Hauptmaximums genau nach den Gesetzmäßigkeiten erfolgt, die der Regel für die Hauptmaxima[1]) entsprechen.

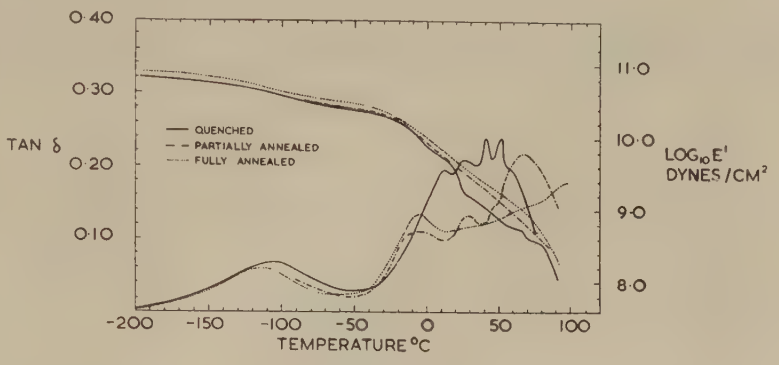


Fig. 1. The effect of annealing on the dynamic mechanical behaviour of Alkathene 2 at approx. 10^2 c/sec. See Trans. Farad. Soc., **54**, 717 (1958)

K. H. Illers (Aachen):

Wir sind zu diesem Schluß erstens aus den röntgenographischen Bestimmungen der Einfriertemperatur und zweitens auch aus der niedrigen Aktivierungsenergie und auch aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie gekommen. Es ist häufig so, daß in der Nähe der Einfriertemperatur die Aktivierungsenergie stark ansteigt und daß sie unterhalb ein Maximum durchläuft, weit unterhalb der Einfriertemperatur jedoch wieder geringer wird.

K. Wolf (Ludwigshafen):

Über dieses untere Maximum wird wohl das letzte Wort noch nicht gesprochen sein. Die ICI-Gruppe hat eine etwas andere Anschauung über dieses Maximum, und es gibt auch gewisse Versuche von Herrn *Schmieder*, die auch gegen diese Deutung sprechen. Aber ich glaube, das würde doch wohl etwas zu weit führen, wenn wir das in der Breite diskutieren würden.

A. H. Willbourn (Welwyn Garden City) [with 1 figure]:

While we believe, as do many workers, that the dynamic-mechanical loss spectrum of a polymer can be interpreted in terms of specific features of its molecular structure, we have found that loss processes or transitions can also arise from other causes. I would like to illustrate this by showing some results obtained on a typical high-pressure polythene ("Alkathene" 2).

A series of loss curves is shown, all obtained on the same polymer, but on specimens with a different thermal history, as follows:

(a) Specimen quenched from the moulding temperature into liquid nitrogen.

(b) Specimen partially annealed by cooling from the moulding temperature to room temperature.

(c) Specimen throroughly annealed by holding at 107° C for 90 hours, and then cooling very slowly to room temperature.

It is reasonable to assume that the loss curve of the fully annealed specimen can be taken as typical of that of the polymer; it appears that the loss process with the maximum around 0° C is due to the branches present, and the loss process at around 50° C is concerned in some way with the crystalline phase. However, if one had considered only the loss curve of the quenched sample (a) as typical of polythene, one would be led to the conclusion that there were at least four separate loss processes in the temperature region 0–60° C which were characteristic of the structure of the molecule. This would clearly have been a wrong interpretation. We do not know exactly what the correct interpretation is, but we suspect that these "extra" processes are due to hindered motions of portions of the molecule at the boundaries between the amorphous and crystalline regions, where stresses are set up in the quenching process.

Now I would like to make a point which is, I think, relevant to points raised by Dr. *Thurn* in his review. Normally it is not possible to change to any significant extent the degree of crystallinity of polythene by thermal treatments. If, however, the polythene is of extremely high molecular weight, then quite large changes can be produced. The materials we have examined are polymethylenes which have melt viscosities at 197° of the order of 10^8 poises (compared with about 10^5 poises for "Alkathene" 2). A typical polymethylene of this type would have a density of 0,98, as measured on the polymer removed from the reaction vessel (made by decomposition of diazomethane). The density as measured on a specimen which has been melted and then cooled will, however, be lower than this, and can for instances be as low as 0,95; the density can be raised by annealing treatments, but we have not found it possible to raise it to the original figure of 0,98.

E. W. Fischer (Mainz):

But you can anneal Marlex to high cristallinity.

A. H. Willbourn (Welwyn Garden City):

Yes. But not polymethylene.

K. H. Illers (Aachen):

But you did not arrive at the point before starting.

[1]) *H. Thurn* und *F. Würstlin*, Kolloid-Z. **145**, 133 (1956).

K. Wolf (Ludwigshafen):

Es sind beim Abschrecken von Polyäthylen zwei Effekte vorhanden, ein leichter zu erreichender Effekt und ein schwer zu erreichender Effekt, der nur bei ganz dünnen Folien und sehr raschen Abschreckbedingungen vor sich geht. Letzterer ist die Reduzierung der Kristallinität. Und diese ist gering, und zwar ist sie geringer beim verzweigten als beim linearen. Es gibt einen zweiten Abschreckeffekt, nämlich daß Polyäthylen, wenn man es abschreckt, mit gleicher Kristallinität anfällt, aber mit einer größeren Gitterkonstanten in einer weniger dichten Packung. Also kann man aus Dichteänderungen nicht schließen, welcher von beiden Effekten im Vordergrund steht. In der Regel wird der Effekt der weniger dichten Packung im Vordergrund stehen, weil diese leichter zu erreichen ist.

4.

Aus dem Centraal-Laboratorium T.N.O., Delft (Holland)

Zur molekularen Theorie der linearen und nichtlinearen Relaxationserscheinungen

Von F. Schwarzl

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1958)

1. Die Relaxationserscheinung als Diffusionsprozeß

Als molekulares Modell für einen Relaxationsvorgang betrachten wir die Bewegung eines Moleküls mit einem Freiheitsgrad in einem Potentialfeld $V(q)$, das aus zwei durch einen Berg t getrennten Potentialmulden 1 und 2 besteht (Abb. 1). (Man denke als Beispiel an die Rotation eines Molekülkomplexes; dann ist q der Rotationswinkel und

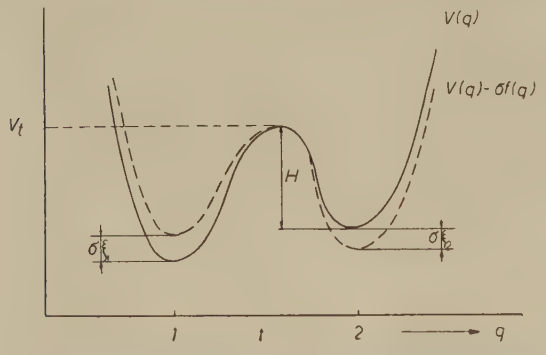


Abb. 1. Der Verlauf der inneren potentiellen Energie $V(q)$ und der Enthalpie $V(q) - \sigma f(q)$ bei Anlegen einer Spannung σ für das Diffusionsmodell

$V(q)$ das Rotationspotential.) Die betrachteten Moleküle sind an die Umgebung gekoppelt und erleiden daher eine *Brown*sche Bewegung, unter deren Einfluß sie von einer Potentialmulde über den Berg in die andere Mulde diffundieren können.

Unter gewissen Voraussetzungen*) kann dieser Diffusionsprozeß durch die Gleichung von *Smoluchowski* beschrieben werden

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\frac{\partial w}{\partial q} \qquad w = -\frac{1}{f}\varrho\left\{\frac{dV}{dq} + \frac{kT}{\varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial q}\right\}. \quad [1]$$

Hierin bedeuten

$\varrho = w(q, t)$	die Teilchendichtheit, entlang der Koordinate q zum Zeitpunkt t,
$w = w(q, t)$	der Teilchenstrom entlang der Koordinate q
f	ein Reibungsfaktor, definiert als das Verhältnis von systematischer Kraft zu systematischer Geschwindigkeit der Teilchen
k	die *Boltzmann*-Konstante
T	die absolute Temperatur

Eine Näherungslösung von Gl. [1] läßt sich angeben (2) unter der Annahme, daß die Höhe des Potentialberges groß ist gegen die thermische Energie der Moleküle ($H/kT \gg 1$). Diese Annahme hat zur Folge, daß

1. die Teilchendichte in den beiden Mulden näherungsweise eine *Boltzmann*-Verteilung aufweist,

2. die Teilchendichte auf dem Potentialberg sehr klein,

3. der Teilchenstrom sehr klein und näherungsweise unabhängig von q ist.

Definiert man die Anzahl Moleküle in den Mulden 1 und 2 durch

$$n_1(t) = \int_{\text{Mulde 1}} \varrho\, dq \qquad n_2(t) = \int_{\text{Mulde 2}} \varrho\, dq\,, \quad [2]$$

so ist wegen [2]

$$n_1(t) + n_2(t) = \text{konstant} = 1\,. \quad [3]$$

Man erhält für n_1 und n_2 die Differentialgleichungen (3)

$$-\dot{n}_1(t) = +\dot{n}_2(t) = K_1{}^0 n_1 - K_2{}^0 n_2\,, \quad [4]$$

wobei die Reaktionskonstanten bestimmt sind durch die Form des Potentialverlaufes

*) Die Beschreibung des Diffusionsvorganges sollte eigentlich im p-q Phasenraum der Teilchen mit Hilfe der *Kramer*schen Diffusionsgleichung (1) erfolgen. Nimmt man jedoch an, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen während der Diffusion nicht wesentlich vom Temperaturgleichgewicht abweicht, so ergibt die *Smoluchowski*-Gleichung eine ausreichende Näherung für den Ablauf der Diffusion entlang der q-Koordinate (2, 3).

in den beiden Mulden und auf dem Berg

$$K_1^0 = kT/fJ_1J_t \qquad K_2^0 = kT/fJ_2J_t \qquad [5]$$

$$J_1 = \int_{\text{Mulde 1}} e^{-V/kT}\,dq \qquad J_2 = \int_{\text{Mulde 2}} e^{-V/kT}\,dq$$

$$J_t = \int_{\text{Berg}} e^{V/kT}\,dq\,. \qquad [6]$$

Dieser Formalismus kann nun auf die folgende Weise zur Beschreibung mechanischer Relaxationsvorgänge herangezogen werden (4): Jedes Molekül, das von der Mulde 1 in die Mulde 2 diffundiert, soll – eventuell über einen komplizierten Vorgang, der hier nicht näher definiert werden muß – einen zusätzlichen Beitrag zur Länge des Probestückes geben können; die Länge des Probestückes sei $\xi_0 - \xi_1$, bzw. $\xi_0 + \xi_2$, wenn das Molekül sich in der Mulde 1 bzw. 2 befindet; dementsprechend wird unsere Längendefinition

$$l = (\xi_0 - \xi_1)\,n_1(t) + (\xi_0 + \xi_2)\,n_2(t)\,. \qquad [7]$$

Man beachte, daß infolge dieser Definition die Länge des Probestückes nur von der Verteilung der Moleküle über die beiden Mulden, jedoch nicht von der Form der Verteilung der Moleküle innerhalb der Mulden abhängt. Diese Definition wird daher gerechtfertigt sein in den uns hauptsächlich interessierenden Fällen, in denen der zeitunabhängige Beitrag des betrachteten molekularen Prozesses zur Deformation klein ist gegen seinen verzögerten Beitrag.

Im spannungsfreien Gleichgewichtszustand werden die Moleküle nach [4] folgendermaßen über die beiden Zustände verteilt sein

$$n_1^0 = J_1/(J_1 + J_2) \qquad n_2^0 = J_2/(J_1 + J_2)\,; \qquad [8]$$

die zugehörige Länge nennen wir l_0. Dann wird die Längenänderung zufolge des Diffusionsprozesses

$$\varepsilon \sim l - l_0 = \xi\,(n_2 - n_2^0) \quad \text{mit } \xi = \xi_1 + \xi_2\,. \qquad [9]$$

Unter der Wirkung einer äußeren Kraft σ wird sich eine neue Gleichgewichtsverteilung der Moleküle einzustellen trachten, die mit Hilfe einer *Boltzmann*verteilung in einem Potentialfeld der Form $V(q) - \sigma f(q)$ beschrieben werden kann. Für das einfachste Modell, in dem die Länge des Probestückes als Mittelwert der q-Koordinate des Moleküls definiert wird, wäre $f(q) = q$. Im allgemeinen Fall kann $f(q)$ eine komplizierte Funktion von q sein, die von den Einzelheiten des betrachteten Modells abhängen wird. Es wurde jedoch gezeigt (4), daß aus thermodynamischen Gründen ein Zusammenhang zwischen der Funktion $f(q)$ und der Längendefinition bestehen muß, nämlich

$$l = \int_{-\infty}^{+\infty} f(q)\,\varrho(q;t)\,dq\,.$$

Hieraus folgt die allgemeinste mit der Definition [7] verträgliche Form von $f(q)$:

$$f(q) = \begin{cases} \xi_0 - \xi_1 & \text{in der Mulde 1} \\ \xi_0 & \text{auf dem Berg} \\ \xi_0 + \xi_2 & \text{in der Mulde 2}\,. \end{cases} \qquad [10]$$

ξ_1 und ξ_2 sind zwei willkürliche positive, im allgemeinen verschiedene Konstante; nur wenn das Ausgangsmodell symmetrisch ist, d. h. wenn $J_1 = J_2$ ist, erwarten wir auch $\xi_1 = \xi_2 = \xi/2$. ξ_0 hängt mit dem Beitrag der anderen hier nicht behandelten molekularen Prozesse zur Deformation zusammen und tritt in der weiteren Theorie nicht mehr explizit auf; es wurde lediglich aus Symmetriegründen eingeführt.

Aus [10] folgt sofort, daß wir den Diffusionsprozeß bei Anwesenheit einer mechanischen Spannung wiederum durch die Gleichungen [4] beschreiben können, wobei die beiden Reaktionskonstanten jetzt jedoch gegeben sind durch

$$K_1 = K_1^0\,e^{\sigma\xi_1/kT} \qquad K_2 = K_2^0\,e^{-\sigma\xi_2/kT}. \qquad [11]$$

2. Deformation unter konstanter Spannung (Kriechen)

Das System befinde sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im spannungsfreien Gleichgewichtszustand n_1^0, n_2^0; üben wir dann eine konstante Kraft σ auf das System aus, so vollzieht sich die Einstellung des neuen Gleichgewichtes mit der Zeit nach der Gleichung

$$n_2 - n_2^0 = (n_2^\infty - n_2^0)\,[1 - e^{-t/\tau}] \qquad [12]$$

mit

$$n_1^\infty = K_2/(K_1 + K_2) \quad n_2^\infty = K_1/(K_1 + K_2) \qquad [13]$$

und

$$1/\tau = K_1 + K_2\,. \qquad [14]$$

Gl. [12] gibt die Zeitabhängigkeit des Kriechens, die dieselbe ist wie die eines einfachen *Kelvin*modelles. Die totale Längenänderung

$$l_\infty - l_0 = \Delta l = \xi\,(n_2^\infty - n_2^0)$$

ist nicht proportional zur Spannung und die Retardationszeit τ ist nicht spannungsunabhängig; daher handelt es sich hier um nichtlineares viskoelastisches Verhalten. Nach [5], [6] und [11] können $(n_2^\infty - n_2^0)$ und τ berechnet werden, wenn der Verlauf der potentiellen Energie $V(q)$ und damit die Integrale J_1, J_2 und J_t gegeben sind. Um die allgemeine Diskussion der Spannungsabhängigkeit zu erleichtern, ist es jedoch günstig,

erst die thermodynamische Bedeutung der Integrale J_1, J_2, J_t zu betrachten.

Das Integral J_1 aus [6] ist – abgesehen von einem Faktor γ der Dimension einer Länge – das Zustandsintegral eines Teilchens in der Mulde 1

$$J_1 = \gamma\, Z_1(T) \quad \text{mit} \quad \gamma = h/\sqrt{2\pi m k T}\,^{*}). \quad [15]$$

Dementsprechend können wir die freie Energie F_1, die innere Energie U_1 und die Entropie S_1 eines Teilchens in der Mulde 1 mit Hilfe der aus der statistischen Thermodynamik bekannten Gleichungen berechnen:

$$F = -\,kT \log Z(T), \qquad U = kT^2\, d \log Z(T)/dT,$$
$$S = k\, d\,[T \log Z(T)]/dT$$

und erhalten

$$e^{-F_1/kT} = J_1/\gamma \qquad U_1 = \int\limits_{\text{Mulde 1}} V e^{-V/kT}\, dq/J_1$$
$$S_1 = (U_1 - F_1)/T\,. \quad [16]$$

Entsprechende Gleichungen gelten natürlich auch für Teilchen in der Mulde 2.

Wenn wir das Integral J_t umformen wollen, müssen wir bedenken, daß es keinen Sinn hat, die Freie Energie eines Teilchens auf dem Berg mit Hilfe einer Formel ähnlich an Gl. [16] definieren zu wollen; das Integral

$$\int\limits_{\text{Berg}} e^{-V/kT}\, dq$$

ist nämlich nicht konvergent, da der Hauptbeitrag des Integranden gerade aus dem Gebiete niedrigen Potentials geliefert wird. Statt dessen schreiben wir J_t als ein Produkt

$$J_t = b \cdot e^{V_t/kT}, \quad [17]$$

wobei V_t das Maximum des Potentials auf dem Berg und b eine Abkürzung für das konvergente Integral

$$b = \int\limits_{\text{Berg}} e^{-(V_t - V)/kT}\, dq \quad [18]$$

bedeuten; b ist ein gutes Maß für die Breite des Potentialberges.

Man könnte versucht sein, die Größe $V_t - k \log b/\gamma$ als freie Energie eines Teilchens auf dem Berg einzuführen. Eine solche Definition wäre jedoch rein formal und soll darum vermieden werden.

Nun sind wir imstande, Ausdrücke für die Reaktionskonstanten K_1 und K_2, die totale Längenänderung $\Delta l = \xi\,(n_2^{\infty} - n_2^{0})$ und die Retardationszeit zu geben:

$$\left.\begin{aligned} K_1 &= \frac{kT}{f b \gamma}\, e^{-(V_t - F_1)/kT} \cdot e^{\sigma \xi_1/kT} \\ K_2 &= \frac{kT}{f b \gamma}\, e^{-(V_t - F_2)/kT} \cdot e^{-\sigma \xi_2/kT} \end{aligned}\right\} \quad [19]$$

$$\Delta l = \frac{\frac{1}{2}\,\xi\, \mathrm{Sinh}\,[\sigma \xi/2\,kT]}{\mathrm{Cosh}\,[(F_2 - F_1)/2\,kT]\ \mathrm{Cosh}\,[(F_2 - F_1 - \sigma\xi)/2\,kT]} \quad [20]$$

$$\tau = \frac{\frac{f b}{2 kT}\, e^{[2V_t - F_1 - F_2]/2kT}\, e^{\sigma(\xi_2 - \xi_1)/2kT}}{\mathrm{Cosh}\,[(F_2 - F_1 - \sigma\xi)/2\,kT]}\,. \quad [21]$$

3. Lineares Kriechverhalten

Wir sprechen von linearem viskoelastischem Verhalten, wenn die Retardationszeit spannungsunabhängig ist und zugleich die totale Längenänderung proportional an σ ist. Damit das von uns betrachtete Modell unter kleinen Spannungen ein Gebiet linearen viskoelastischen Verhaltens besitzt, muß der Koeffizient von σ in den Entwicklungen von τ und $\Delta l/\sigma$ nach Potenzen von σ verschwinden; entwickelt man die Ausdrücke [20] und [21], so findet man als Bedingungen für die Existenz eines linearen Gebietes (4)

$$F_1 = F_2 \qquad \text{und} \qquad \xi_1 = \xi_2\,. \quad [22]$$

Lediglich ein vollkommen symmetrisches Modell weist unter kleinen Spannungen ein Gebiet linearen viskoelastischen Verhaltens auf. Für ein symmetrisches Modell erhalten wir

$$\tau = \tau_0\,[1 - 1/2\,(\sigma/\sigma_0)^2 + \cdots]$$
$$\Delta l = \sigma J\,[1 - 1/3\,(\sigma/\sigma_0)^2 + \cdots]$$

wobei $\sigma_0 = 2\,kT/\xi$ *Linearitätsgrenze* [23]

$\tau_0 = \frac{f b \gamma}{2 kT}\, e^{(V_t - F_1)/kT}$ *Retardationszeit* } *bei Spannung Null* [24]

$J = \xi/2\,\sigma_0\,.$ *Nachgiebigkeit* } *bei Spannung Null* [25]

Man sieht, daß nichtlineares Verhalten bemerkbar wird, sobald die Spannungen die Größenordnung von σ_0 erreichen; daher nennen wir σ_0 die Linearitätsgrenze. Eine anschauliche Deutung von σ_0 liest man aus Abb. 1 ab: Der Unterschied zwischen dem Niveau der Inneren Energie und der Enthalpie in den beiden Mulden ist gleich an $\sigma\xi/2$; wenn dieser Unterschied die Größenordnung der thermischen Energie kT erreicht, tritt nichtlineares Verhalten in Erscheinung.

Die Retardationszeit eines symmetrischen Modells unter kleinen Spannungen kann man mit Hilfe von [15] in der Form schreiben

$$\tau_0 = \frac{h}{2 kT} \cdot \frac{f b}{\sqrt{2\pi m k T}}\, e^{S_1/k}\, e^{(V_t - U_1)/kT}\,. \quad [26]$$

---

*) h ist das *Planck*sche Wirkungsquantum, m die Masse der Teilchen. Man findet [15] direkt aus der Definition

$$Z_1(T) = \frac{1}{h} \int\int dp\, dq\, e^{-E/kT} \text{ mit } E = p^2/2m + V(q).$$
$$\text{Mulde 1}$$

Bedenkt man, daß $v_{kin} = \sqrt{kT/m}$ die mittlere gaskinetische Geschwindigkeit der Teilchen ist, so wird der Faktor $fb/\sqrt{mkT} = b/\left(\frac{mv_{kin}}{f}\right) = b/s$; s ist dabei der Abstand, den ein Partikel mit der gaskinetischen Geschwindigkeit zurücklegt, bevor es durch die Reibungskraft des Mediums abgebremst wird. Nun ist die *Smoluchowski*-Gleichung gerade dann eine gute Näherung (2, 3), wenn der Abstand, den ein Partikel zurücklegt, bevor seine systematische Geschwindigkeit abgebremst wird, klein ist gegen die Ausdehnung der Gebiete, in denen die Diffusion stattfindet; in unserem Fall daher, wenn $b/s \gg 1$.

Wir vergleichen nun [26] mit dem Ausdruck, den man mit Hilfe der „Transition State"-Methode erhält (*TSM*) (2, 5). Hierbei nimmt man an, daß in beiden Mulden bis zum äußersten Rand nahe der Bergspitze thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Man berechnet die Anzahl Teilchen, die genügend Energie besitzen, diesen äußersten Rand zu erreichen und eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der anderen Mulde besitzen; man findet so

$$\tau_{0,TSM} = \frac{h}{2kT} e^{S_1/k} e^{(V_t - U_1)/kT} . \qquad [26a]$$

Man sieht, daß in allen Fällen, in denen die Diffusionsmethode gerechtfertigt ist [$(b/s) \gg 1$], diese eine längere Retardationszeit ergibt als die *TSM*. Über den Fall $b/s \sim 1$, in dem die Diffusionsmethode nicht angewandt werden kann, können wir keine Aussagen machen.

Schließlich erwähnen wir, daß zwischen der Nachgiebigkeit und der Linearitätsgrenze des Modells eine einfache, der experimentellen Prüfung zugängliche Beziehung besteht

$$\sigma_0^2 J = kT . \qquad [27]$$

Die Existenz dieser Gleichung folgt aus allgemeinen thermodynamischen Erwägungen: Bei der Diffusion eines Teilchens von der Mulde 1 in die Mulde 2 unter einer Spannung σ_0 ist der Beitrag zur Längenänderung gegeben durch $\xi = 2J\sigma_0$ und die von der äußeren Kraft am Teilchen geleistete Arbeit gleich $2J\sigma_0^2$; letztere muß identisch sein mit der Enthalpiedifferenz $2kT$ in den beiden Mulden.

4. Nichtlineares Kriechverhalten eines symmetrischen Modells

Wir betrachten nun das nichtlineare Kriechverhalten eines symmetrischen Modelles, wobei also [22] vorausgesetzt ist. Bei makroskopischen isotropen Stoffen müssen wir erwarten, daß das symmetrische Modell eine vorwiegende Rolle in allen Relaxationserscheinungen spielen wird; hierauf weist auch die Erfahrungstatsache, daß die meisten Stoffe unter niedrigen Spannungen lineares viskoelastisches Verhalten zeigen.

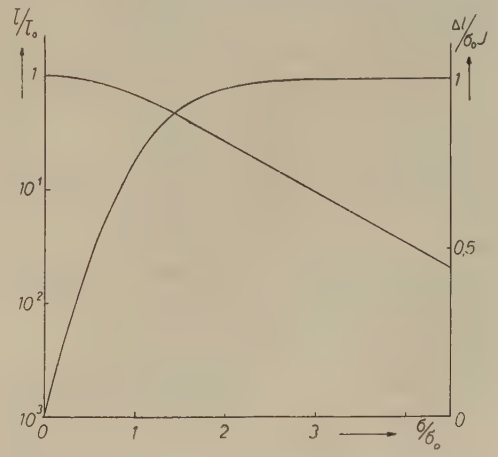


Abb. 2. Die Abhängigkeit der Enddeformation Δl und der Retardationszeit τ von der Spannung σ für ein symmetrisches Modell; σ_0 ist die Linearitätsgrenze [23] und J die Nachgiebigkeit unter kleinen Spannungen [25]

Wir erhalten aus [20] und [21] bei Verwendung der Abkürzungen des letzten Abschnittes

$$l - l_0 = \Delta l\,[1 - e^{-t/\tau}]$$

mit

$$\Delta l = \sigma_0 J \operatorname{Tgh}(\sigma/\sigma_0) \qquad \tau = \tau_0/\operatorname{Cosh}(\sigma/\sigma_0) . \qquad [28]$$

Die Abhängigkeit von Δl und τ von der Spannung ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Abweichungen vom linearen Verhalten treten zugleich in der Retardationszeit und in der Enddeformation auf. Die Retardationszeit wird mit steigender Spannung stark erniedrigt; unter hohen Spannungen ist die Verschiebung der Retardationszeit im logarithmischen Maßstab ungefähr proportional der angelegten Spannung

$$^{10}\log \tau_0 - {}^{10}\log \tau \sim 0{,}43\,\sigma/\sigma_0 .$$

Man beachte jedoch, daß die Gültigkeit der Diffusionstheorie beschränkt ist durch die Forderung, daß σ/σ_0 wesentlich kleiner bleibt als $(V_t - U_1)/kT$. Die Verschiebung der Retardationszeit kann also höchstens $^1/_2\,H$ Dekaden betragen, wenn H die Aktivierungsenergie des Prozesses in kcal/Mol bedeutet.

Die Enddeformation strebt nach einem Sättigungswert.

Abb. 3 zeigt die Kriechkurven unter verschiedenen konstanten Spannungen als Funktion der Zeit. Dieses Bild stimmt qualitativ überein mit dem Kriechverhalten von Filmen und Fasern unter hohen Spannungen.

Läßt man nach erfolgter Deformation das Probestück zurückfedern, so tritt eine Rück-Diffusion nach dem ursprünglichen spannungsfreien Gleichgewichtszustand unter Spannung Null auf; somit bietet das Erholungsexperiment die beste Möglichkeit der Messung der Retardationszeit τ_0.

Hat man nun beim Kriechexperiment hohe Spannungen verwendet, d. h. den Relaxationsvorgang in kurzer Zeit τ ($\ll \tau_0$) erzwungen, so wird die Deformation nach Entlasten scheinbar irreversibel sein. Rückfederung tritt dann erst nach sehr langem Warten oder bei Erwärmung auf. Diesem Verhalten entsprechen z. B. die Verstreckungserscheinungen bei Hochpolymeren.

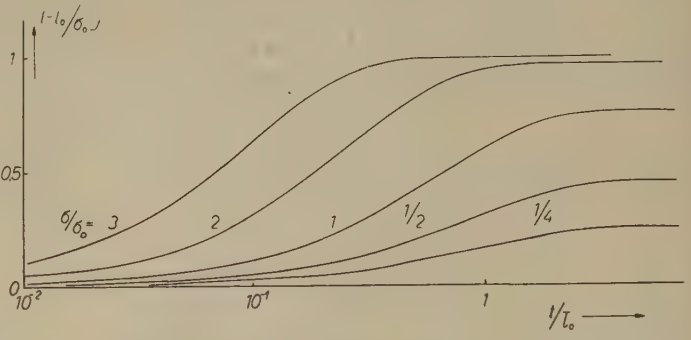


Abb. 3. Kriechkurven eines symmetrischen Modelles unter verschiedenen konstanten Spannungen als Funktion der Zeit; $\sigma/\sigma_0 = 1/4, 1/2, 1, 2$ und 3

5. Verteilungsfunktionen

Die mechanischen Relaxationserscheinungen, die man bei Hochpolymeren findet, sind nicht so scharf wie die in Abb. 3 wiedergegebenen und können nicht mit Hilfe einer einzigen Retardationszeit erfaßt werden. Man verwendet daher in diesen Fällen zur Beschreibung des linearen viskoelastischen Verhaltens eine Verteilung von Retardationszeiten, d. h. man schreibt für die Kriechkurven an Stelle von [28]:

$$l - l_0 = \sigma \int_0^\infty J(\tau)\,[1 - e^{-t/\tau}]\,\frac{d\tau}{\tau}, \qquad [29]$$

wo $J(\tau)$ eine willkürliche positive Funktion von τ, das Retardationsspektrum ist. Solange man $J(\tau)$ aus dem Experiment bestimmt und zur Beschreibung des Verhaltens bei konstanter Temperatur und unter kleinen Spannungen verwendet, bedeutet der Ansatz [29] keine Einschränkung der Allgemeinheit; man kann nämlich zeigen, daß das Kriechverhalten eines linearen viskoelastischen Materials stets in der Form [29] geschrieben werden kann.

Es ist nun naheliegend, eine solche verschmierte Relaxationserscheinung mit Hilfe des Diffusionsmodelles zu beschreiben, wobei man für die Parameter des Modells eine Verteilungsfunktion ansetzt. Hier ergibt sich nun die Schwierigkeit, daß ein derartiger Ansatz nicht vollkommen allgemein sein kann. Das Verhalten des Modells bei anderen Temperaturen oder unter hohen Spannungen wird wesentlich abhängen von der Schaltung der einzelnen Diffusionsprozesse: Hintereinanderschalten, Nebeneinanderschalten oder Schaltung in einem komplizierten Netzwert resultiert jeweils in einem anderen Gesetz für die Temperaturabhängigkeit und die Spannungsabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens. Wenn wir daher im nachfolgenden ein besonderes Modell besprechen, wollen wir nachdrücklich darauf hinweisen, daß dies keine allgemeine Theorie des nichtlinearen viskoelastischen Verhaltens beinhaltet, sondern bestenfalls in besonderen Fällen zur Beschreibung von Relaxationserscheinungen geeignet sein wird.

Wir denken uns eine große Anzahl symmetrischer Diffusionsmodelle hintereinandergeschaltet (d. h. auf alle Modelle wirkt dieselbe Spannung σ und die Beiträge der Modelle zur Deformation sind additiv); die Retardationszeit des einzelnen Modells ist nach [26] und [28] gegeben durch

$$\tau = \tau_{00}\, e^{H/KT}/\mathrm{Cosh}\,(\sigma/\sigma_0) \quad \text{mit } H = V_l - U_1\,.$$

Wir nehmen nun an, daß die Aktivierungsenergien H der Modelle eine Zufallsverteilung besitzen, d. h. die Anzahl Modelle mit einer Aktivierungsenergie zwischen H und $H + dH$ sei gegeben durch eine *Gauß*-Verteilung

$$\varphi(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}}\, e^{-(H-\overline{H})^2/2\alpha^2},$$

wobei $\overline{H}$ die mittlere Aktivierungsenergie und α die Standardabweichung der Verteilung ist.

Das Kriechverhalten dieses Modelles unter kleinen Spannungen ($\sigma \ll \sigma_0$) wird beschrieben durch Gl. [29], wobei das Retardations-

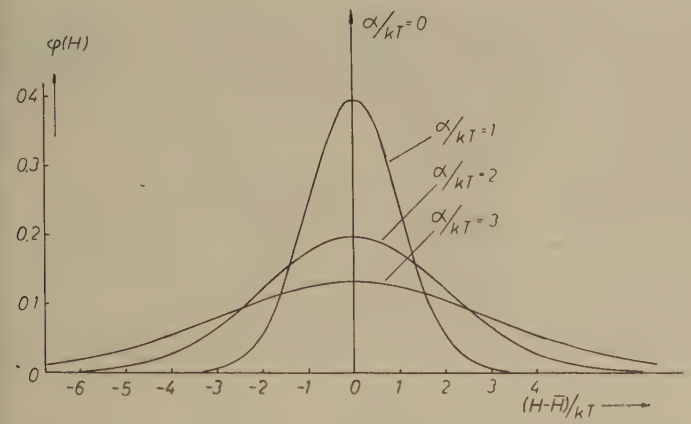


Abb. 4. Retardationsspektren unter kleinen Spannungen für ein Diffusionsmodell mit einer normalen Verteilung von Aktivierungsenergien (mittlere Aktivierungsenergie $\bar{H} = kT \log \bar{\tau}_0/\tau_{00}$, Standardabweichung α) für die vier Fälle $\alpha/kT = 0, 1, 2, 3$

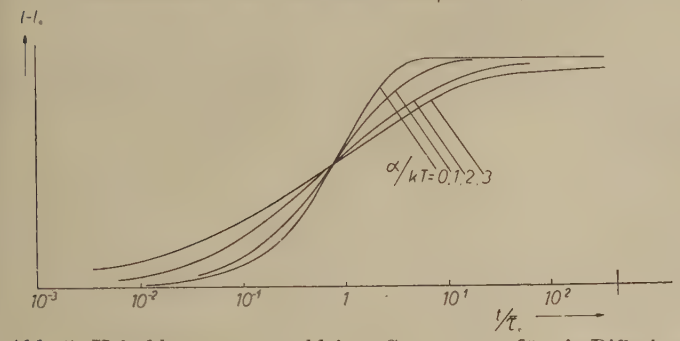


Abb. 5. Kriechkurven unter kleinen Spannungen für ein Diffusionsmodell mit einer normalen Verteilung von Aktivierungsenergien; $\alpha/kT = 0, 1, 2, 3$

spektrum die Gestalt hat

$$J(\tau) = \frac{\xi}{2\sigma_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{kT}{\alpha}\right) e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{kT}{\alpha}\right)^2 (\log \tau/\bar{\tau}_0)^2} \qquad [30]$$

und τ_0 die mittlere Retardationszeit bei Spannung Null ist

$$\bar{\tau}_0 = \tau_{00} e^{\bar{H}/kT}.$$

Die Gestalt der Retardationsspektren für die vier Fälle $\alpha/kT = 0, 1, 2, 3$ ist in Abb. 4, die Gestalt der zugehörigen Kriechkurven ist in Abb. 5 wiedergegeben. Die Wahl $\alpha = 0$ entspricht dem Fall einer Retardationszeit (siehe Abb. 3); die Form der Kriechkurven ist abhängig von der Größe von α, während eine andere Wahl der mittleren Aktivierungsenergie lediglich in einer Parallelverschiebung der Kurven in der logarithmischen Zeitachse resultiert. Der Zusammenhang zwischen der Größe von α und der Halbwertsbreite der Dämpfungsmaxima (im Imaginärteil der komplexen Nachgiebigkeit) ist in Abb. 6 illustriert.

Die Temperaturabhängigkeit des linearen viskoelastischen Verhaltens des Modelles ist nun abhängig von der Veränderung von α mit der Temperatur. Ist α/kT temperaturunabhängig, so verschieben sich bei Temperaturänderung das Retardationsspektrum, die Kriechkurven und die Dämpfung ohne Änderung ihrer Form in der logarithmischen Zeitachse nach dem Exponentialgesetz

$$\log \tau = \log \tau_{00} + H/kT.$$

Ist hingegen α konstant, so wird bei höherer Temperatur das Spektrum außerdem etwas höher und schärfer; dieser Effekt ist jedoch gering.

Das nichtlineare Verhalten wird bei unserem speziellen Modell ebenfalls sehr einfach; das Retardationsspektrum bei der konstanten Spannung σ, $J(\tau; \sigma/\sigma_0)$, läßt sich zurückführen auf das Retardationsspektrum im linearen Gebiet

$$J(\log \tau; \sigma/\sigma_0) = \left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right) \mathrm{Tgh} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) J(\log \tau - \log \mathrm{Cosh}\, \sigma/\sigma_0).$$

Bei Übergang zu einer höheren Spannung verschieben sich die Kriechkurven nach kürzeren Zeiten nach dem Gesetz

$$\log \tau_0 = \log \tau_0 - \log \mathrm{Cosh}\, \sigma/\sigma_0;$$

außerdem werden die Kriechkurven höher nach dem Tgh-Gesetz:

$$(l - l_0)\sigma_1/(l - l_0)\sigma_2 = \mathrm{Tgh}\,(\sigma_1/\sigma_0)/\mathrm{Tgh}\,(\sigma_2/\sigma_0).$$

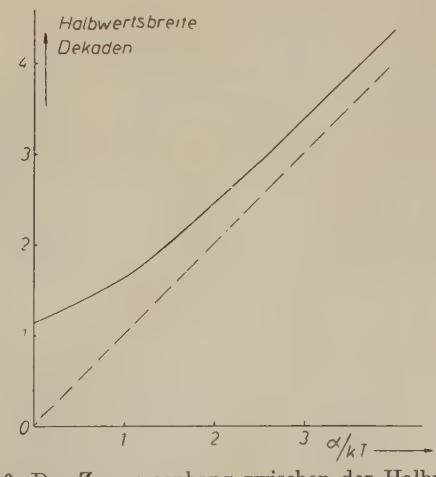


Abb. 6. Der Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite der Maxima des Imaginärteiles der komplexen Nachgiebigkeit in Dekaden und der Standardabweichung α für ein Diffusionsmodell mit einer normalen Verteilung der Aktivierungsenergien

Das einfache Verhalten dieses Modelles bei Temperaturänderung und bei Änderung des Spannungsniveaus hängt direkt zusammen mit der Tatsache, daß wir die Diffusionsprozesse hintereinandergeschaltet haben. Bei Schaltung in der Form eines komplizierten Netzwerkes würde das Kriechverhalten viel unübersichtlicher und mathematisch ungleich schwieriger zu beschreiben sein.

Die Grundlagen zu der vorliegenden Veröffentlichung entstanden in gemeinsamer Arbeit mit Prof. Dr. *H. C. Brinkman*, Centraal Laboratorium T.N.O., Delft, und wurden bereits früher in verkürzter Form publiziert (loc. cit. 4). Außerdem ist der Verfasser Prof. *Brinkman* für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Schrifttum

1) *Kramers, H. A.*, Physica **7**, 284 (1940).
2) *Brinkman, H. C.*, Physica **12**, 29, 149 (1956).
3) *Brinkman, H. C.*, Physica **13**, 82 (1957).
4) *Brinkman, H. C.* u. *F. Schwarzl*, Disc. Faraday Soc. No. 23, 11 (1957).
5) *Glasstone, S., L. K. Laidler* u. *H. Eyring*, The theory of rate processes, Seite 188ff (New York 1941).

Diskussion, Leitung: *W. Meskat* (Leverkusen)

F. Schwarzl (Delft):

Einleitende Bemerkungen

Ich möchte noch ein paar ergänzende Bemerkungen zu meinem Vortrag geben. Wenn man das Platzwechselmodell mit der Diffusionstheorie behandelt, so wie wir es versucht haben, dann ergeben sich einige Probleme. Wenn man eine einwandfreie Relaxationstheorie aufstellen will, dann muß man kinetische Theorie betreiben und sämtliche Wechselwirkungen berücksichtigen. Gelingt dies, dann gibt es keine Diskussion.

Die Platzwechseltheorie nun ist in diesem Sinne keine einwandfreie molekulare Theorie, sondern sie ist halbempirisch. Es werden folgende Voraussetzungen gemacht. Das Material besteht aus vielen Bausteinen. Wir greifen eine Gruppe von Bausteinen heraus, ein „Molekül" also, dessen Bewegung wir beschreiben wollen. Die Umgebung dieses Moleküls vergessen wir sozusagen, doch stecken wir sie dann nachträglich wieder in das Modell auf zwei Weisen hinein; nämlich einmal dadurch, daß wir sagen, die Molekularbewegung geht vor sich in einem Potentialfeld V, und zweitens dadurch, daß wir sagen, die betrachteten Moleküle stehen auch noch in thermischer Wechselwirkung mit einer Flüssigkeit, der wir eine Temperatur T zuordnen und in der die Diffusion vor sich geht. Es ist also ein sehr künstliches Bild, das wir vorausschicken.

Nach der älteren Platzwechseltheorie geht man anders vor. Man verwendet kein Diffusionsbild, man vergißt auch die Flüssigkeit und betrachtet nur die Kugeln in den Mulden. Man nimmt dann an, daß die Kugeln in der Mulde 1 untereinander im thermodynamischen Gleichgewicht sind, die Kugeln in der Mulde 2 ebenfalls untereinander im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Man berechnet die Anzahl der Kugeln, die zufällig den Potentialwall hinaufkommen und obendrein noch eine Geschwindigkeitskomponente etwa von links nach rechts haben. Diese gelangen in die andere Mulde. Und ebenso berechnet man die Kugeln, die von rechts nach links auf diese Art gelangen.

Einer der Gründe dafür, daß wir das Diffusionsmodell durchgerechnet haben, war, daß das alte *Prandtl*sche Modell vom theoretischen Standpunkt aus ein paar Fragen aufwirft. So ist zum Beispiel die Annahme der Existenz des thermodynamischen Gleichgewichtes in Mulde 1, bzw. Mulde 2, zweifelhaft, da doch beide Mulden untereinander während des Diffusionsprozesses nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stehen können. Wenn trotzdem die Diffusionstheorie im Wesen dasselbe Resultat ergibt wie die Theorie der „reaction rates", so ist dies als eine unabhängige Bestätigung der Resultate der letzteren Theorie anzusehen.

Ich will jedoch auf einen Unterschied zwischen beiden Theorien hinweisen. Nach der Diffusionstheorie erhält man für die Relaxationszeit bei der Spannung Null für ein symmetrisches Modell den Ausdruck

$$\tau_0 = \frac{h}{2kT} \cdot \frac{b}{s} \exp\left(V_t - F_1/kT\right).$$

$h/2kT$ ist der bekannte Faktor von der Größenordnung 10^{-13} sec bei normaler Temperatur. V_t ist die Höhe der Potentialkurve im Maximum, F_1 ist die Freie Energie, die ein Teilchen in der Mulde besitzt und in der üblichen Weise thermodynamisch definiert durch die Gleichung

$$\gamma e^{-F_1/kT} = \int_{\text{Mulde 1}} e^{-V/kT}\, dq \quad \gamma = h/\sqrt{2\pi mkT}\,.$$

$V_t - F_1$ entspricht also der sonst als Aktivierungsenergie bezeichneten Größe. Und wenn man nun voraussetzt, daß sich bei Temperaturänderung das Potentialfeld nicht verändert, dann kann man mit Hilfe dieser Gleichung die Abhängigkeit der Freien Energie von der Temperatur bestimmen. Ich habe bisher den Faktor $\frac{b}{s}$ noch nicht erklärt. Ich komme gleich darauf zurück.

Die Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten, bei der Gleichgewicht in beiden Mulden angenommen wird, ergibt genau dasselbe Resultat, mit dem einzigen Unterschied, daß der Faktor $\frac{b}{s}$ fehlt.

Und was bedeutet nun der Faktor? Der Faktor hat eine ziemliche Bedeutung für die Abschätzung des Gültigkeitsbereiches der Diffusionstheorie. b hier ist ein Maß für die Breite des Berges und hängt nur schwach von der Form des Berges ab. s ist ein Abstand, charakteristisch für den Diffusionsprozeß. Eine Kugel in der Flüssigkeit mit einer systematischen Anfangsgeschwindigkeit wird durch Reibung abgebremst. Sie wird daher nur ein endliches Stück zurücklegen. Wenn nun der Kugel diejenige Geschwindigkeit als systematische zugeschrieben wird, die zu der betrachteten Temperatur gehört, dann wird sie gerade diesen Abstand s zurücklegen, bevor sie abgebremst ist.

Die wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit einer Diffusionstheorie ist nun die, daß die Breite des Berges groß gegen den Abstand ist, in dem die systematische Geschwindigkeit abgebremst wird. Also muß $\frac{b}{s}$ groß gegen 1 sein. Gerade dieser Faktor fehlt aber in der

Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten. Wenn also die Voraussetzung für die Diffusionstheorie erfüllt ist, dann ergibt die Diffusionstheorie eine wesentlich größere Relaxationszeit als die Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Und das wird dann der Fall sein, wenn die Teilchen bei einer Diffusion über den Berg noch immer eine relativ starke Wechselwirkung mit ihrer Umgebung haben, bevor sie in der anderen Mulde sind, wenn also der Energieaustausch zwischen der betrachteten Bewegung und der Umgebung sehr groß ist.

Der letzte Punkt, den ich nur kurz nennen möchte, liegt in der Bedeutung des nicht-linearen viskoelastischen Verhaltens. Man stößt sehr bald auf die Schwierigkeiten, daß dieses einfache Modell ja im linearen Verhalten nichts anderes als die Deformation des *Kelvin*-Modells wiedergibt. Wenn man aber experimentell das Relaxationsverhalten Polymerer untersucht, dann erhält man nicht die Übergänge eines scharfen *Kelvin*-Modells, man findet im allgemeinen eine Verschmierung der Relaxationszeit. Im Bereich des linearen Verhaltens kann man aber jedes beliebige Netzwerk solcher Modelle, wie es auch geschaltet sein mag, auf die einfache Hintereinanderschaltung eines Spektrums zurückführen. Und man kann zeigen, daß dies bereits das allgemeinste Verhalten, das überhaupt möglich ist, wiedergibt, solange man sich auf die lineare Theorie beschränkt.

Wenn man jedoch z. B. den Temperatureinfluß auf die Eigenschaften betrachten will, dann hängt es wesentlich von der Schaltung ab, welche Resultate man bekommt. Mit einer anderen Schaltung wird die Spannungsabhängigkeit bzw. die Temperaturabhängigkeit anders, und das ist die Schwierigkeit, *eine allgemeine* Theorie des nicht-linearen viskoelastischen Verhaltens auf diese Art zu erhalten. Darum habe ich im 2. Teil meines Vorausdruckes versucht, eine besondere Schaltung durchzurechnen. Sie besitzt ein ziemlich einfaches Verhalten. Es ergibt sich eine einfache Verschiebung, die man thermorheologisch einfach nennt, für die Relaxationszeit mit der Temperatur. Und die Spannungsabhängigkeit ist sehr einfach. Ich möchte jedoch nochmals betonen, daß hier keine *allgemeine* Theorie vorliegen kann, sondern eigentlich nur eine einfache Annahme. Alles, was man tun kann, ist zu hoffen, daß für den einen oder anderen experimentell gegebenen Fall die Theorie eine ausreichende Beschreibung ergibt.

W. Meskat (Leverkusen):

Herr *Schwarzl* hat das Wesentliche noch einmal herausgehoben. Ich glaube, daß wir vielleicht übersehen haben, daß doch grundsätzlich die Platzwechseltheorie und auch die hier vorgetragene Theorie des Diffusionsprozesses nur verschiedene Betrachtungsweisen sind zur Klärung desselben Grundvorgangs, die zu demselben Ergebnis führen müssen. In der Betrachtung von Herrn *Schwarzl* tritt ein zusätzlicher Faktor b/S auf, dessen Interpretation den Übergang von den linearen zu den nicht-linearen Erscheinungen und das Gebiet der nicht-linearen Erscheinungen durchsichtiger gestaltet, so daß zu erwarten ist, daß die Weiterführung der Gedanken das nicht-lineare Gebiet besser zu erfassen gestatten wird als die bisherigen Betrachtungsweisen.

F. H. Müller (Marburg):

Auch in der einfachen *Eyring*schen Theorie gibt es doch einen zusätzlichen Faktor. Dieser tritt in Erscheinung, sofern man in der Exponentialfunktion nicht die Freie Aktivierungsenergie, sondern die Aktivierungsenergie selbst betrachtet. Dieser Faktor ist, abgesehen von Ausnahmefällen größer als 1 und er hängt damit zusammen, daß auch bei geeigneter Aktivierung der Platzwechsel nur dann stattfindet, wenn die Kuhle, in die das Teilchen springen will, frei ist. Meist gibt es nicht eine, sondern viele Möglichkeiten, also viele Nachbarkuhlen.

F. Schwarzl (Delft):

Dies ist im wesentlichen richtig. Jedoch wird in der *Eyring*schen Theorie der sterische Faktor künstlich hinzugefügt, in der Diffusionstheorie ergibt er sich zwanglos aus der Form des Potentialfeldes.

F. H. Müller (Marburg):

In ihrem Fall mit nur zwei Kuhlen besteht eine große Wahrscheinlichkeit, daß die zweite Kuhle besetzt ist. Dann wäre der als sterischer oder vorexponentieller Faktor zu bezeichnende Faktor wesentlich kleiner als 1.

Nachträglich schriftlich:

Das Diffusionsmodell muß doch über das *Eyring*sche Bild hinaus greifen, sonst hätten Sie es nicht gerechnet. Sie erwähnten die Überlegungen von *Prandtl*. Verstehe ich Sie recht, dann soll es folgendes ausdrücken: auch ohne jede äußere Einwirkung laufen im Material dauernd Umlagerungen ab. Es ist so, als ob Diffusion (eine modifizierte natürlich, weil die einzelnen Teilchen oft aus sterischen Gründen oder wegen ihrer Kettenverkopplung nicht beliebig weit wandern können, ich habe das früher einmal mit „gebundener Diffusion" bezeichnet) stattfände. Eine Diffusion wird natürlich durch einen Diffusionskoeffizienten charakterisiert.

Wirkt nun eine äußere Ursache, z. B. eine Deformation, dann ist der Diffusionsprozeß ein wenig gesteuert. Es stellt sich aber bald ein dem Spannungszustand entsprechendes neues Gleichgewicht ein. Das ist dann Ihr zweiter Gleichgewichtszustand.

Und Ihre Formel unterscheidet sich von der *Eyring*schen durch das Hinzukommen jenes Faktors $\frac{b}{s}$. Wie Formel [26] zeigt, erscheint dieser Faktor zusätzlich zu dem üblichen sterischen Faktor, der die Aktivierungsenergie enthält und von dem ich oben sprach.

Wenn das so ist, dann müßte man doch zu einer nicht-linearen Theorie aus diesem Bild heraus in der Weise gelangen können, wie ich es – allerdings ohne mathematische Ausführung – früher schon einmal geäußert habe[1]).

Bei kleinen Verzerrungen der Potentialmulden, geringer Deformation, wird sich die Häufigkeit der „gesteuerten" Prozesse verdoppeln, wenn die Ursache verdoppelt wird. Bei immer weiter anwachsender Ursache aber muß die Zunahme der „gesteuerten" Prozesse schließlich schwächer als linear ansteigen; denn wenn ich nicht zusätzliche, d. h. über die Häufigkeit der normalerweise im Material stattfindenden thermischen Platzwechsel hinausgehende Prozesse (erzwungener Platzwechsel) erzeugen will, dann ist die Maximalgeschwindigkeit des Reaktionsablaufes dadurch gegeben, daß alle Prozesse in einer Richtung, d. h. „gesteuert" vor sich gehen.

So hätte man die Unterscheidung von thermischen, gesteuerten und erzwungenen Platzwechseln, über den im Anschluß an meinen Vortrag zum II. Internationalen Rheologie-Kongreß in Oxford diskutiert wurde. Die Bezeichnungen stammen im Grunde von *Prandtl*. Und ich glaube, daß man mit Hilfe dieser Prozesse ein sehr allgemeines Modell für nicht-lineares Verhalten sollte aufstellen können.

---

[1]) Siehe z. B. *F. H. Müller*, II. Internat. Rheologie-Kongreß (Oxford 1953).

Allgemein geläufig und bekannt geworden ist die Sinus-Hyperbolicus-Formel, die man sowohl bei *Prandtl* wie bei *Eyring* findet. Während man bei dem obigen Bild mit der Annäherung der gesteuerten Platzwechselzahl an die Zahl der thermischen Platzwechsel zunächst eine Verfestigung des Materials erwarten müßte, ergibt die Sinus-Hyperbolicus-Formel das Gegenteil. Sie bedeutet, daß die Differenz zweier benachbarter Kuhlen in ihrem Höhenunterschied vergleichbar mit der Höhe der Potentialschwelle werden muß, weil nur so merkbar das Überspringen des Berges, ebenfalls nicht linear, erleichtert werden kann. Praktisch aber würde das heißen, daß man z. B. äußere Spannungen mit einem so großen Gradienten aufbauen muß, daß innerhalb weniger Å die Muldentiefe sich vergleichbar mit den molekularen Kohäsionsenergien und ihren Schwankungen ändert. Die Sinus-Hyperbolicus-Formel behandelt also eher das Auftreten erzwungener Platzwechsel, also von zusätzlichen zu den thermischen. Und diese ergeben natürlich eine Entfestigung. Man hat mir schon mehrfach in Diskussionen vorgehalten, daß nur diese Entfestigung auftreten darf, und ich glaube nach wie vor, daß hier einer der Punkte ist, an denen man das Modell der zwei Kuhlen überbeansprucht hat und dabei eine nicht erlaubte Vernachlässigung begeht.

Wenn Ihre Diffusionstheorie von mir in diesem Sinne verstanden werden darf, dann würde ich von einem weiteren Ausbau sehr viel erwarten.

F. Schwarzl (Delft):

Nachträglich:

Ich glaube, daß ich dieser Bemerkung zustimmen kann. Ich darf darauf hinweisen, daß ein Teil dieser Gedankengänge bereits in der oben ausgeführten nichtlinearen Theorie quantitativ verfolgt wurde. Es tritt dabei sowohl eine Entfestigung als auch eine Verfestigung auf. Entfestigung ist in diesem Sinne aufzufassen, daß die Retardationszeit durch Spannungserhöhung verkürzt wird, Verfestigung in dem Sinne, daß die Enddeformation einen Sättigungswert erreicht.

J. Koppelmann (Braunschweig):

Dieses Modell gibt jetzt zwar die Retardation, nicht aber die Relaxation richtig an, und nach meiner Meinung hängt das damit zusammen, daß bei dem Ansatz gesagt wurde, wenn ich z. Z. $t = 0$ eine Spannung anlege, dann werde damit die Mulde 1 gehoben und die Mulde 2 gesenkt. Das geht natürlich nur, wenn dabei auch eine Längenänderung eintritt, d. h. ich muß noch eine zusätzliche 2. Feder im Modell haben. Und diese ist in ihrer Theorie vernachlässigt. Das ist nicht weiter schlimm, doch hätte die Hinzunahme dieser 2. Feder den Vorteil, daß auch die Relaxation vielleicht mit zu erklären wäre.

F. Schwarzl (Delft):

Das Platzwechselmodell verhält sich in großen Zügen wie ein *Kelvin*-Element und ist daher ohne zusätzliche – hinter das Modell geschaltete – Feder nicht imstande, einen Relaxationsvorgang zu beschreiben.

Die Existenz einer solchen Feder ergibt sich jedoch zwanglos, wenn wir bedenken, daß das Platzwechselmodell sich lediglich auf den Beitrag einer bestimmten Molekularbewegung zur Deformation bezieht. Außer dieser Molekularbewegung wird es noch viele andere molekulare Mechanismen geben, die einen Beitrag zur Deformation liefern und eine viel kürzere Relaxationszeit besitzen. Diese anderen Mechanismen verhalten sich dann im betrachteten Zeitbereich wie eine spontane, an das Platzwechselmodell geschaltete, Elastizität.

Es ist in diesem Zusammenhang interessant zu erwähnen, daß auch das Platzwechselmodell selbst eine gewisse spontane Elastizität aufweisen kann. Zur Berechnung dieses Effektes muß man jedoch die oben angestellten Betrachtungen etwas verfeinern. Bei Anlegen einer Spannung wird nämlich nicht nur im allgemeinen das Niveau der beiden Potentialmulden relativ zueinander verschoben, sondern es wird auch noch der Potentialverlauf in jeder Mulde schief gezogen. Hierdurch wird spontan der Schwerpunkt der Verteilung der Teilchen in jeder Mulde separat etwas verschoben, und das bedeutet einen Beitrag des Modells zur Spontanelastizität. Im übrigen ist der letztgenannte Deformationsmechanismus genau der Mechanismus, der zur Elastizität eines Kristalles führt.

R. Haase (Aachen):

Darf ich noch bemerken, daß in der Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten nach *Eyring* eine der Grundvoraussetzungen die ist, daß die Reaktion so langsam abläuft, daß die Gleichgewichtsverteilung der verschiedenen reagierenden Molekülarten nicht merklich gestört ist.

F. Schwarzl (Delft):

Sie finden dann auch in der Diffusionstheorie eine Verteilungsfunktion für die Teilchen, die mit den Voraussetzungen der *Eyring*schen Theorie übereinstimmt.

5.

Aus dem Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität Marburg/L.

Analyse von Zustandsänderungen aus kalorischen und mechanischen Untersuchungen des Deformationsvorganges

Von F. H. Müller

Mit 10 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 12. März 1958)

Einleitung

Materialeigenschaften können durch mechanische Verformungen oder mechanische Bearbeitung verändert werden. Hochpolymere zeigen dieses Verhalten zum Teil in sehr auffälligem Maße (1, 2).

Die Eigenschaftsänderungen sind naturgemäß abhängig von dem Verformungsausmaß, sowie auch von der Temperatur, bei der die Verformung stattfand. Das Wesentliche aber ist die Beobachtung, daß die Eigenschaftsänderungen nicht nur von dem Anfangs- und

Endzustand abhängen, sondern daß sie wesentlich auch davon beeinflußt werden, in welcher Weise das Material aus dem Ausgangs- in den Endzustand überführt wird (3, 4). Z. B. können Verformungsgeschwindigkeit, etwaige zwischenliegende Ruhepausen usw. die Eigenschaftsänderungen sehr unterschiedlich werden lassen.

Während des Verformungsvorganges treten im allg. Wärmeeffekte auf, insbesondere bei den hier in Rede stehenden schwer deformierbaren festen Zuständen (5). Es zeigt sich, daß das verformte Material verschiedene Endzustände erreicht, je nachdem, ob man während der Verformung die Wärme abführt oder sie im Material so beläßt, ob man isotherm oder adiabatisch verformt; vor allem wird gegebenenfalls der Ablauf der Verformung selbst durch die Rückwirkung der Wärmeeffekte modifiziert, unter Umständen so stark, daß er einen vollkommen anderen Charakter bekommt (Verstreckung mit Fließzone).

Aus allen diesen Gründen scheint es angebracht, in Ergänzung zu dem bisher in den anderen Referaten über Eigenschaftsänderungen und Vorgeschichte diskutierten Tatsachenmaterial auch eine Diskussion über die Energieumsetzungen *während* der Deformationsprozesse selbst einzubeziehen.

Vorbemerkung

Beschränken wir unsere Betrachtungen auf die Änderungen der mechanischen Eigenschaften (6)! Lange bekannt und besonders auffällig sind die folgenden zwei Beispiele:

Polyamide lassen sich bei normalen Temperaturen verstrecken, auf ein Vielfaches der ursprünglichen Länge bei Überschreiten einer Fließgrenze dehnen (1). Sie gehen dabei aus einem verhältnismäßig unelastisch hartem, hornartigem Zustand in einen weicheren und sehr flexiblen, zugfesten Zustand über.

Das *Polystyrol* (2) besitzt normalerweise erhebliche Sprödigkeit. Eine vom Block geschälte Folie ist spröd wie Glas. Gegossenes Material, insbesondere warm verstrecktes, ist dagegen flexibel (Styroflexeffekt).

Während also im ersten Fall die Verformung des Materials an dem mindestens anfänglich auf Raumtemperatur befindlichen Material (s. sp.) vorgenommen wird (Kaltverstreckung), findet im zweiten Fall zuvor die Aufheizung bis zu Temperaturen oberhalb des Erweichungsintervalles statt, und das bei diesen Temperaturen verformte Material wird im verformten Zustand abgekühlt, der Spannungszustand wird eingefroren *(Warmverstreckung)*.

Man weiß nun, daß die „Vergütung", die Eigenschaftsänderung durch Kalt- und Warmverformung, verschieden ist. Man weiß weiter, daß der Endzustand besonders bei der Warmverformung sowohl von der gewählten Verformungstemperatur als auch von der gewählten Verformungsgeschwindigkeit abhängt.

Es ist ebenso bekannt, daß extreme Verformungen für die Technik unerwünschte Effekte hervorrufen können.

Bei sehr starker Verstreckung, leicht erreichbar an Polyacrylestern (7), aber auch am Monochlortrifluorpolyäthylen (8)(Hostaflon), haben die Proben die Eigenschaft, bei Beanspruchung faserig aufzusplittern. Einen fasrigen Bruch findet man übrigens z. B. auch bei Polyvinylcarbazol (Luvican) an den Eingüssen von Spritzgußteilen angedeutet. Dort scheint beim Einfließen in die Form eine besonders starke Orientierung einzufrieren.

Alle diese Effekte mögen hier als bekannt vorausgesetzt werden. Außerdem ist es selbstverständlich, daß man mit der in den anderen Referaten hier besprochenen Methode der vergleichenden Messung des Ausgangsmaterials und des Endproduktes eine Reihe quantitative Aussagen gewinnen kann.

Das *Problem dieses Referates* besteht jedoch darin, inwieweit eine Hinzunahme der unmittelbaren Untersuchung des Deformationsvorganges selbst *zusätzliche* Aussagen bringen könnte.

Hochpolymere befinden sich auch nach einer geeigneten Vorbehandlung, Temperung usw. nicht im Zustand eines echten thermodynamischen Gleichgewichtes. Wohl läßt sich durch gewisse Behandlungen die Vorgeschichte in ihrem Einfluß auf den Ausgangszustand so weit ausschalten, daß man einen bestimmten Ausgangszustand ziemlich exakt reproduzieren kann.

Man kann diesen Ausgangszustand als Standardzustand verwenden.

Für den nach einer Verformung erreichten Endzustand lassen sich dann Unterschiede in den verschiedenen Eigenschaften angeben: die Differenz im spezifischen Volumen, im Kristallisationsgrad, in der Inneren Energie und Entropie, hinsichtlich Orientierung und Textur, im Relaxationsspektrum und in anderen Eigenschaften. Diese *vergleichenden* Aussagen ergeben sich aus vergleichenden Messungen des Ausgangs- und des Endzustandes.

Während der Deformation jedoch selbst laufen neben reversiblen Veränderungen stets *auch irreversible Vorgänge* ab, oft sogar in überwiegendem Maße. Und es scheint gerade dies der wesentliche Grund zu sein, *weshalb eine Untersuchung der Verformungsvorgänge* selbst *zusätzliche Informationen* gibt. Das Gleiche gilt übrigens auch für Temperungs- und Kristallisationsvorgänge.

Irreversible Vorgänge sind jedoch letzten Endes stets mit einer Wärmeproduktion verbunden. Um sie zu erfassen, wird die Hinzunahme kalorimetrischer Untersuchungen notwendig. Und ebenso zwangsläufig ergibt sich für die hier im folgenden mitgeteilten Fakten – es ist noch relativ wenig untersucht – ein Zusammenhang mit den im Vortrag von Herrn *Dole* (9) Gebrachten. Darüber hinaus spielt die Untersuchung des Ablaufes der Deformation selbst eine Rolle.

Deshalb sei mit dem letzteren begonnen.

Energiebilanz (10)

Untersuchungen von Deformationsvorgängen beruhen heute in der Gewinnung von Kraft-Verformungs-Diagrammen. Bei komplizierterem rheologischem Verhalten liefern die Veränderungen dieser Diagramme in Abhängigkeit von Verformungstemperatur, isothermer Ablauf angenommen, und Verformungsgeschwindigkeit Aufschlüsse (Strukturviskosität, Fließfunktion).

Mit Zustandsänderung verbundene Verformungen müssen notwendig den Bereich des linearen Verhaltens übersteigen, sie müssen im allg. bleibende Deformationen hinterlassen. Das Zeit-Temperaturverhalten für diese hier interessierenden Fälle ist daher notwendigerweise nicht auf die Untersuchung des Relaxationsspektrums zurückführbar[1]).

Nur in dem Sinne, daß das Relaxationsverhalten eines Materials im verformten und im Ausgangs- und Endzustand, d. h. mit und ohne Vorgeschichte, unterschiedlich sein kann, vermag die Messung der mechanischen Relaxation zum Problem beizutragen. Derartige Messungen aber sind, abgesehen von ihrer Ausdeutung, so zu betrachten, wie die anderen Untersuchungen, in denen der Ausgangs- und der fertige Endzustand miteinander verglichen werden, etwa Messungen der Doppelbrechung (11), der Veränderung des Kristallinitätsgrades. *Es fehlt* die Erfassung des Überganges, *die Verfolgung der Veränderung* z. B. des Relaxationsspektrums *während der Deformation*. Es hat sich gezeigt, daß vergleichende Messungen gewisse Informationen nicht bringen können, ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, die in der Ausdeutung der festgestellten Änderung des Relaxationsspektrums bestehen.

Um das hier Wesentliche zu erfassen, muß also notwendigerweise der Verformungsvorgang selbst, und zwar im nichtlinearen Bereich mit seinen Komplikationen der Fließgrenzen, der Verfestigungserscheinungen usw. diskutiert werden, und dies – abgesehen von Variation der Temperatur – bei verschiedensten Verformungsbedingungen. Hierzu gehört neben Kenntnis der Deformationsgeschwindigkeit z. B. die der Abführung etwaiger Wärmen, der zeitlichen und örtlichen Variation des Deformationsgeschwindigkeitstensors, der Probenform.

Es gibt Ansätze zur quantitativen Formulierung der Deformation in nichtlinearem Bereiche. Diese Theorien sind notwendigerweise komplex und enthalten eine Reihe von einschränkenden Voraussetzungen (12).

Das mechanische Verhalten muß als Beziehung zwischen Spannungs- und Deformationstensor dargestellt werden. Die Koeffizienten in dieser Beziehung, die das Material kennzeichnen, werden für viskoelastische Körper Funktionen der Zeit (verallgemeinerte Relaxationstheorie) (13). Bei nichtlinearer Verformung aber werden sie außerdem eine Funktion des Verformungsausmaßes. Da sie notwendig auch von der Temperatur abhängen, muß schließlich die Rückwirkung der Erzeugung von Reibungs- und Entropiewärmen und deren Abführung die Darstellung weiter komplizieren.

Verzichtet man nun auf die detaillierte Darstellung und beschränkt die Betrachtung allein auf den Energieumsatz, so treten anstelle tensorieller Gleichungen Zusammenhänge zwischen skalaren Größen. Diese sind naturgemäß einfacher, geben allerdings nicht so detaillierte Einblicke.

Schon wenn man die mechanische Arbeit allein als Funktion der Zeit oder eines geeigneten Verformungsparameters untersucht, lassen sich gemäß ihrem Verlauf die Substanzen nach rheologischen Gesichtspunkten klassifizieren (14). Bei Variation der Temperatur der Verformung sind auch die Übergänge zwischen den verschiedenen Substanzklassen erfaßbar.

Wesentlich weitergehende Aussagen aber gewinnt man erst aus einer „*vollständigen Energiebilanz*“ (10). Es wird kein isothermer Ablauf mehr vorausgesetzt, das Material kann während der Verformung und gegebenenfalls auch von Ort zu Ort verschieden seine Temperatur ändern. Es wird nicht allein die mechanische Energie als Funktion von Zeit und anderen Parametern bestimmt, sondern gleichzeitig die Zu- oder Abführung von Wärme quantitativ gemessen.

Nach dem ersten Hauptsatz folgt dann aus der mechanischen Energie A und der gemessenen Wärme Q eine Aussage über die Änderung der Inneren Energie bezw. der Enthalpie des Materials:

$$A = \Delta U + Q\,.$$

Die Wärme besteht aus zwei Anteilen. Durch den Ablauf irreversibler Vorgänge wird ein bestimmter Anteil der aufgewendeten mechanischen Arbeit dissipiert, der letzten Endes immer als Wärme Q_{irr} erscheint. Es wird aber auch die Entropie des Systems bei der Deformation verändert. Diese Änderung entspricht einem zweiten Anteil an Wärme Q_{rev}, der bei Rückgängigmachung der

[1]) Die Theorie des Relaxationsverhaltens ist wegen der Voraussetzung der Superponierbarkeit auf *lineare* Vorgänge begrenzt.

Veränderung wieder zu- oder abgeführt werden muß, falls die Temperatur konstant bleiben soll. Eine vollständige Energiebilanz würde darin bestehen, daß man die mechanische Arbeit als Funktion der Zeit und geeigneter Verformungsparameter aufteilt in die reversible Wärme, die Änderung der Inneren Energie und die irreversible Wärme:

$$A = \Delta U + Q_{rev} + Q_{irr} = \Delta U - T\Delta S + Q_{irr}\text{*)}.$$

Änderungen der Inneren Energie und irreversible Wärme zusammen entsprechen einer Änderung der Freien Energie des Materials bei der Deformation. Und dieser Anteil ist bei Rückgängigmachung der Deformation wiedergewinnbar:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \Delta U + Q_{rev}\,.$$

Die Änderung der Inneren Energie läßt sich also leicht ermitteln. Die Integration des Kraftdehnungsdiagrammes gibt die geleistete Arbeit, unbeschadet, ob sich dabei die Abmessungen des Probekörpers oder die entsprechenden Materialkonstanten während der Verformung ändern.

Eine geeignete kalorimetrische Anordnung erlaubt die Bestimmung der Summe von reversibler und irreversibler Wärme (15).

Die Differenz der beiden Größen entspricht der Änderung der Inneren Energie bzw. Enthalpie.

Schwierig dagegen ist die Aufspaltung der gemessenen Gesamtwärmetönung in den reversiblen und den irreversiblen Anteil. Man könnte daran denken, die Tatsache auszunutzen, daß irreversible Effekte stark mit der Deformationsgeschwindigkeit ansteigen. Bei Vorliegen einer reinen inneren Reibung ist dieser Anstieg für eine bestimmte Verformung proportional zur Verformungsgeschwindigkeit:

$$Q_{irr} \sim \int_0^{\Delta l} (\Delta \dot{l})^2\, dl \simeq \frac{1}{2}\Delta \dot{l}\,\Delta l\,.$$

Aber schon diese Gleichung setzt die Unabhängigkeit der Viskosität von Geschwindigkeit und Verformung voraus. Da weiter keineswegs sicher ist, daß auch die erzielten Änderungen der Entropie bei verschiedenen Verformungsgeschwindigkeiten unterschiedlich sind, ist dieser Weg der Auftrennung begrenzt und mit Hypothesen belastet.

Ein zweiter denkbarer Weg wäre der, daß eine Kenntnis von der Inneren Energieänderung als Funktion der Temperatur mit Hilfe der *Helmholtz*schen Beziehungen

$$\Delta F = \Delta U\,(T) - T\left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right)_x$$

durch Lösung dieser Differentialgleichung für ΔF die Freie Energie und damit schließlich die Entropie

$$\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_x$$

ergibt. Die Gültigkeit der *Helmholtz*schen Beziehung kann aber für teilweise irreversible Vorgänge ebenfalls nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden. So bleibt auch dieser Weg nur eingeschränkt oder nicht betretbar.

Eine dritte Möglichkeit besteht in anschließend an die Verformung vorgenommenen Messungen der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur. Kann sich hierbei das Material ungehemmt in den Ausgangszustand zurückbegeben, und hat man für das Ausgangsmaterial ebenfalls die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur zur Verfügung, so besteht die Frage, ob sich nachträglich die Differenz von Innerer Energie und Entropie zwischen verstrecktem und unverstrecktem Material durch Integrationen ermitteln läßt:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v\, dT;\quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_v}{T}\, dT\,.$$

Dem letzten Wege entspräche die Messung der Differenz in den Lösungs- (16) oder Verbrennungswärmen. Dieser Weg ist schwer mit ausreichender Genauigkeit durchführbar, weil die interessierende Größe als Differenz von zwei sehr großen Werten auftritt.

Unabhängig von der experimentellen Ausführbarkeit der vollständigen Energiebilanz im obenbezeichneten Sinne stellt diese jedoch eine wesentliche Erweiterung für die Untersuchung von Deformationen dar, auch dann, wenn irreversible und reversible Wärmeeffekte nicht getrennt werden können. Gerade Hochpolymere mit ihren geringen Wärmeleitfähigkeiten und ihren hohen Viskositätswerten erlauben kaum, daß Verformungen isotherm ablaufen. Die starke Änderung der mechanischen Materialkonstanten mit der Temperatur aber kann zu entsprechend starken Rückwirkungen auf den Verformungsablauf führen.

Experimentelles

Die für derartige Untersuchungen notwendige experimentelle Technik ist an anderer Stelle in den Einzelheiten mitgeteilt (15).

Die zu deformierende Probe befindet sich im Inneren eines zylindrischen Gefäßes. Sie kann in der Zylinderachse versteckt werden, wobei gleichzeitig das Kraftdehnungsdiagramm registriert wird. Erwärmung oder Abkühlung der Probe bedingt einen radialen Wärme-

*) PAV als vernachlässigbar angenommen.

strom nach der auf konstanter Temperatur gehaltenen Zylinderwand. Die damit verbundene Erwärmung des Füllgases erzeugt eine proportionale Druckänderung, natürlich nur eine sehr geringe. Mit einem elektrischen Kompensationsverfahren jedoch läßt sich der Druckverlauf registrieren, so daß außer dem zeitlichen Verlauf von Kraft und Verlängerung auch der des Wärmestromes bekannt ist. Das Integral über den Wärmestrom entspricht damit der zu einer bestimmten Verformung zugehörigen Wärmetönung (Abb. 1).

Die wesentliche experimentelle Schwierigkeit liegt in der Kleinheit der Wärmeeffekte und der damit notwendigen hohen Meßempfindlichkeit. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Hochpolymeren – die Wärme muß ja zur Messung die Probe verlassen – aber auch die bekannte Tatsache, daß die Verformungseigenschaften von dünnen Proben andere als die von dicken massiven Stäben sind, zwingen zur Verwendung kleiner Meßproben. Die erreichten Daten sind in der Tabelle zusammengestellt (Tab. 1).

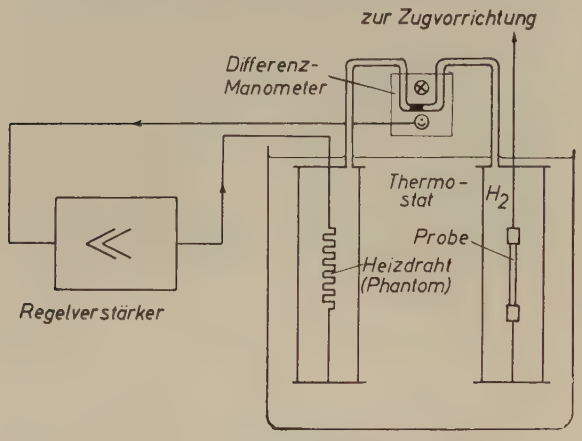


Abb. 1. Prinzipbild des Kalorimeters

Die Anzeige des Wärmestromes wird bei diesem Verfahren notwendigerweise mit der Zeitkonstante, in der sich der logarithmische Temperaturgradient des stationären Wärmestromes zwischen Probe und Zylinderwand aufbaut, verzerrt. Diese Verzerrung beeinflußt nicht die Aussagen über die Wärmemengen, jedoch begrenzt sie im gewissen Maße die Aussagemöglichkeiten für die Zuordnung der Wärmeproduktion zur Verformungsphase oder, anders gesagt, für eine Berechnung der Temperatur der Probe als zeitlicher Funktion der Verformung.

Im übrigen wurden alle möglichen Fehlerquellen in Einzelheiten diskutiert und auf Grund deren die angegebene Meßgenauigkeit ermittelt.

Tabelle 1

Daten des Kalorimeters

Probengewicht:	50–200 mg
Meßbereich:	
1. Wärmemenge	$2 \cdot 10^{-3}$ bis 1 cal
2. Wärmestrom	10^{-4} cal/sec
3. Konstanz	10^{-7} cal/sec
Meßzeiten der Vorgänge:	Beliebig kurze Impulse bis zu Vorgängen von 1 Stunde
Einstellzeit:	5 sec

Bei reversiblen elastischen Verformungen treten Wärmetönungen auf, die sich auf Grund der thermodynamischen Beziehung aus der angelegten Zugspannung und dem linearen

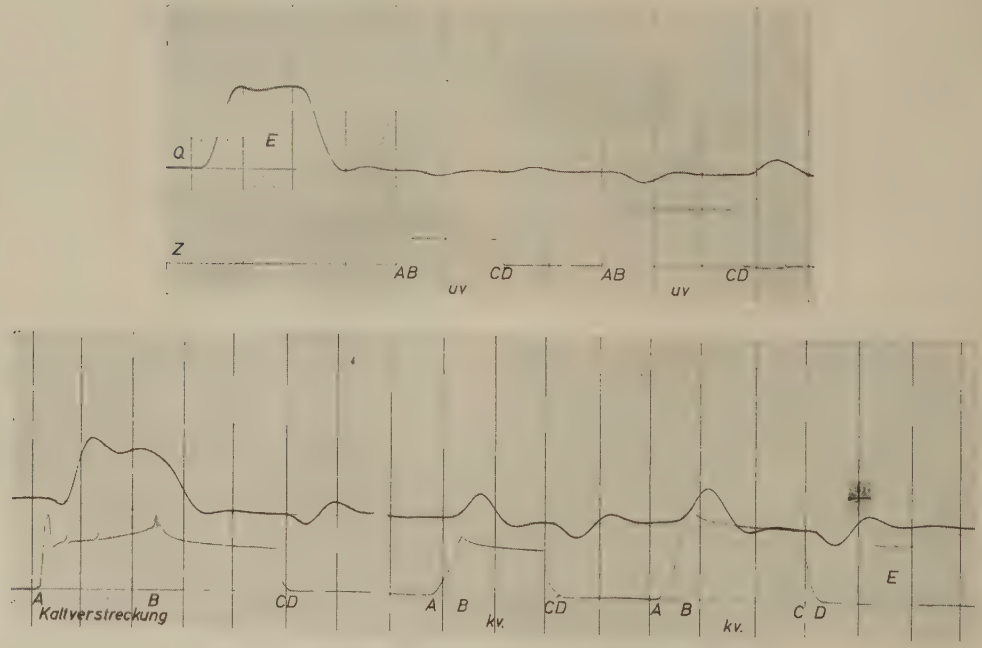


Abb. 2. Registrierkurven der Dehnung von Polyamid.
Oben: Nach der Wärmeeichung E reversible Belastung des noch unverstreckten Materials.
Unten: Nach der Kaltverstreckung (*links*) reversible Belastung des nunmehr voll kaltverstreckten Materials.
Ganz rechts, untere Kurve: Krafteichung E. – Jeweils: A bis B: Dehnung mit konstanter Geschwindigkeit, B bis C: Probe auf konstanter Dehnung, C bis D: Entlasten der Probe mit konstanter Rücklaufgeschwindigkeit. Man erkennt beträchtliche Spannungsrelaxation bei der belasteten kaltverstreckten Probe

Wärmeausdehnungskoeffizienten berechnen lassen (17). Dieser Zusammengang diente u. a. zu einer sehr scharfen Kontrolle für die Richtigkeit der von dem so gebauten Gaskalorimeter registrierten Wärmen.

Ergebnisse

Von den bisherigen Meßergebnissen (18) sollen im folgenden hier nur jene nochmals kurz zusammengestellt werden, bei denen der Einfluß der Vorgeschichte deutlich hervortritt.

In den gezeigten Diagrammen gibt die untere Kurve stets die Registrierung der Zugkraft Z als Funktion der Zeit wieder, die obere den zugehörigen Wärmestrom als Funktion der Zeit. Eine Abweichung von der Null-Linie nach unten entspricht einer Abkühlung der Probe, die Abweichung nach oben einer Erwärmung.

a) In Abb. 2 erkennt man für Polyamid, daß das Anlegen einer Spannung an das noch unverstreckte Material mit einer Abkühlung verbunden ist. Bei der Entlastung tritt die entsprechende Erwärmung der Probe auf. Ein solches Verhalten entspricht einem positiven Ausdehnungskoeffizienten und einem bevorzugt energieelastischen Verhalten.

Nach der Verstreckung der Probe erkennt man dagegen einen Erwärmungseffekt bei Belastung der Probe, dem eine Abkühlung bei Entlastung entspricht[2]). Dieses Verhalten entspricht einem negativen Wärmeausdehnungskoeffizienten, analog zu dem Verhalten des gedehnten Kautschuks. Es zeigt an, daß die Rückstellkraft des verstreckten Polyamids mindestens überwiegend aus Entropieelastizität – wie bei Kautschuk – herrührt.

Mit anderen Worten: Die Untersuchung zeigt, wie hier die Vorgeschichte in Gestalt der Kaltversteckungsbehandlung den Charakter des elastischen Verhaltens vollkommen verändert hat, von bevorzugt energieelastisch zu bevorzugt entropieelastisch.

Es sei erwähnt, daß beim Polystyrol das verstreckte Material weiterhin überwiegend energieelastisch bleibt, wenn auch der Effekt verschieden ist, je nachdem die Molekülorientierung quer oder längs zur Belastungsrichtung gewählt wird. Der Unterschied beruht wohl darauf, daß Polystyrol bei der Versuchstemperatur von 30° eingefroren im glasartigen Zustand vorliegt, während beim Polyamid in den amorphen Bereichen noch Bewegungsfähigkeit herrscht, die sich im verstreckten und unverstreckten Zustand verschieden auswirkt.

b) Das nächste Beispiel (Abb. 3) zeigt Verformungskurven am Polyisobutylen. Dieselbe Probe wurde dreimal hintereinander gedehnt und entspannt. Zu Beginn der Dehnung erkennt man eine leichte Abkühlung,

[2]) Etwas erschwert wird die Auswertung durch die mechanische Relaxation der auf konstanter Länge gehaltenen belasteten Probe.

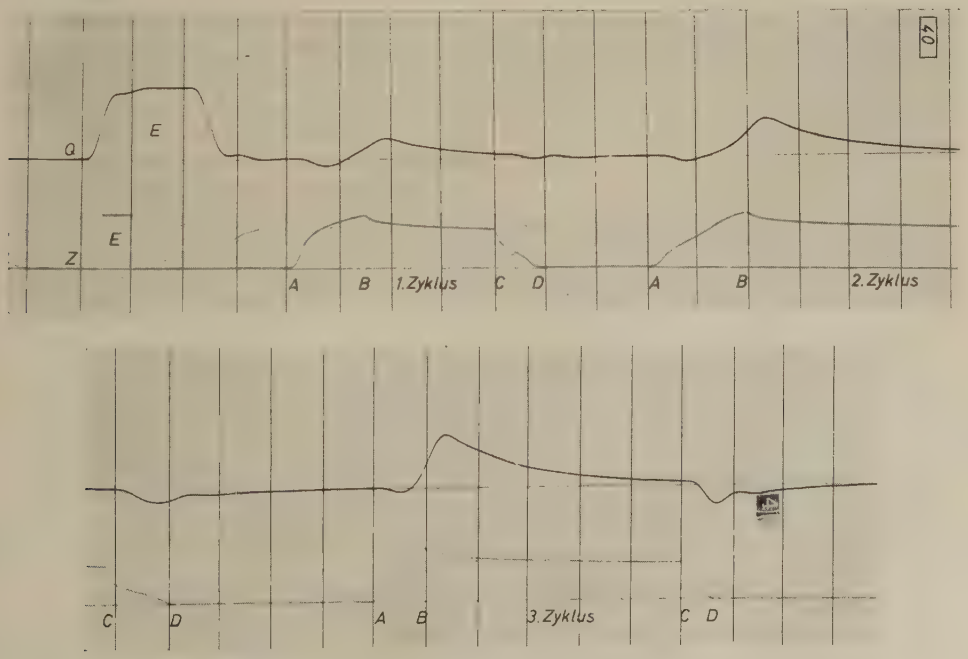


Abb. 3. Die Dehnungszyklen von Polyisobutylen (Oppanol). Maximale Dehnung 150%. Beim letzten Zyklus wurde die Verformungsgeschwindigkeit etwas erhöht (Faktor 2,5). Alle Rückläufe 35% schneller als die Dehnungen

die anschließend in eine Erwärmung übergeht. Die zugehörigen Kraftdehnungsdiagramme sind nochmals in gewohnter Form herausgezeichnet. Sie verändern sich vom ersten zum zweiten Zyklus beträchtlich, der Unterschied vom zweiten zum dritten Zyklus ist dagegen auf eine größere Verstreckungsgeschwindigkeit zurückzuführen.

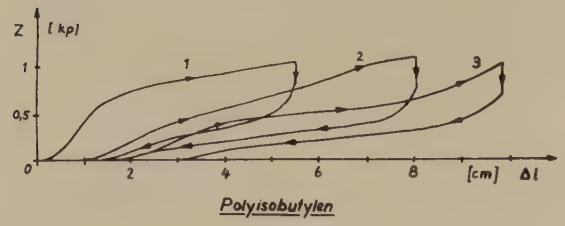


Abb. 4. Der zeitliche Verlauf der Kraft aus Abb. 4 für die drei Zyklen, umgezeichnet in das Kraft-Dehnungs-diagramm

Die zugehörige Auswertung der Energiebilanz (Tab. 2) aber ergibt deutlich, daß im ersten Zyklus eine wesentliche Änderung der Inneren Energie, und zwar eine Erhöhung stattgefunden hat. In den späteren Zyklen dagegen ist die Änderung der Inneren Energie praktisch Null. Das heißt: Das Material verhält sich nach dem ersten Zyklus praktisch wie ein idealer Kautschuk: die gesamte Arbeit geht über in Entropieerniedrigung, in entsprechende reversible Wärmetönung.

Um dies zu verstehen, kann man daran erinnern, daß die Bestimmung des E-Moduls an einer Decelithfolie (Polyisobutylen) bei sehr kleinen Dehnungen Werte gibt, die davon abhängen, wie lange die Folie vor der Messung unbeansprucht gelagert wurde (Tab. 3). Wenn bei den damaligen Untersuchungen für Polyisobutylen eine gewisse Tendenz zur Ausbildung einer Nahordnung angenommen wurde, die durch die erste starke Verformung zerstört werden muß, so dürften diese Messungen der Änderung der Inneren Energie hierfür einen weiteren experimentellen Beweis geben.

c) Als drittes und wichtigstes Beispiel seien nun weitere Meßergebnisse über die Kaltverstreckung gezeigt.

Hier ist bekannt, daß sich bei Ausbildung einer Fließzone experimentell nachweisen läßt, daß während der Verstreckung innerhalb der Fließzone erhöhte Temperaturen herrschen. Vor der Fließzone existiert jedoch ein Bereich, in dem zunächst eine sehr deutliche Abkühlung auftritt. Damit wird das Temperaturgefälle in Richtung auf das noch Unverstreckte im Material besonders steil.

Aus dem Verlauf der Zugdehnungskurven, die im Kraftdiagramm einen ausgesprochenen Konstanzbereich zeigen, und zwar so lange, bis die gesamte Probe ausverstreckt ist, kann man errechnen, daß der irreversible Anteil an produzierter Wärme gerade so hoch ist, daß das Material damit bis auf die Temperatur der Erweichung (bei amorphen Substanzen mit ausgeprägt elastoviskosem Bereich) bzw. die Temperatur des nächsten Umwandlungspunktes (bei partiell kristallinem Material, z. B. dem Polyamid) aufgeheizt wird. Je näher die Temperatur der Verstreckung an die Erweichungstemperatur herankommt,

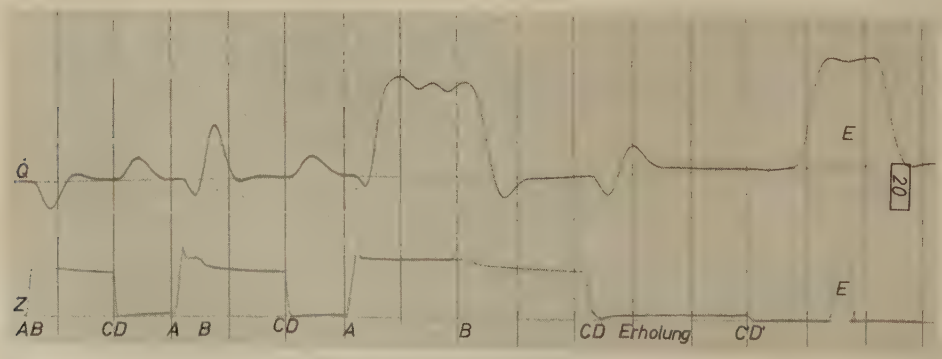


Abb. 5. Stückweise vorgenommene Kaltverstreckung einer Polyamidprobe.
Verstreckungsgeschwindigkeit = 0,12 cm/sec. *Rechts*: Eichungen, *ganz links*: Dehnung bei Kraftmaximum abgebrochen, dann im 2. Schritt Dehnung nach kurzem Fließen, im 3. Schritt schließlich bis zur vollen Verstreckung durchgeführt. Man beachte die Veränderung der anfänglichen Abkühlung zugunsten einer Erwärmung. Man erkennt ferner deutlich, wie bei der Entlastung (ohne Arbeitsleistung nach außen) die Erwärmung beim 1. und 2. Schritt für das voll verstreckte in eine Abkühlung mit nachfolgender Erwärmung übergeht. (Wellungen des „konstanten" Wärmestromes, s. Text)

um so geringer ist die zur Verstreckung derselben Materialmenge notwendige mechanische Energie.

In den Diagrammen (Abb. 5 und folgende) gibt die untere Kurve zwischen den Punkten *A* und *B* den typischen Kraftdehnungsverlauf. Zwischen *B* und *C* wurde die Probe auf konstanter Verlängerung gehalten. Hierbei relaxiert die Spannung. Zwischen *C* und *D* erfolgt die Entlastung.

Während der Konstanz der Kraft liefert die Probe noch den Anlauferscheinungen einen im Mittel konstanten Wärmestrom[3]).

Berechnet man aus den Messungen die mechanische Arbeit pro Einheit (g oder ccm) des Verstreckten und die Wärmeerzeugung pro Einheit des Verstreckten, dann ist diese letztere ein um so kleinerer Prozentteil, je höher die Verstreckungsgeschwindigkeit ist.

Wiederum finden wir eine Kurve mit asymptotischem Charakter. Jedoch zeigt sich gleichzeitig, daß bei langsamer Verstreckung nicht nur eine relative Verschiebung der Anteile eintritt, sondern auch der absolute Betrag an Erhöhung der Inneren Energie ansteigt, und zwar derart, daß bei sehr langsamen Verstreckungen praktisch die gesamte mechanische Arbeit in eine Erhöhung der Inneren Energie übergeht.

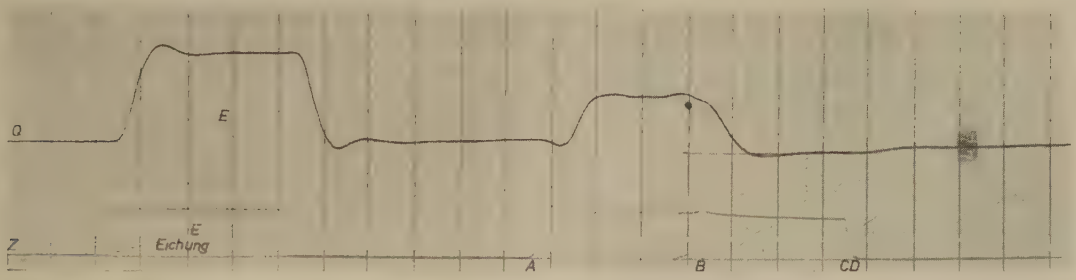


Abb. 6. Kaltverstreckung von Terylen (als Garn) Verstreckungsgeschwindigkeit = 0,087 cm/sec

Diskutieren wir die Energiebilanz des stationären Ablaufes der Verstreckung. Die Anlaufeffekte mit Spannungsmaximum in der Dehnungskurve und Unterkühlung, ebenso wie die Effekte der Entlastung sollen also nicht betrachtet werden.

Dann zeigt die Auswertung der Kurven, daß das kaltverstreckte Material stets eine Erhöhung der Inneren Energie aufweist. Die mechanische Arbeit ist immer größer als die Summe von reversibler und irreversibler Wärme. Betrachten wir nun zunächst das Verhältnis der Gesamtwärmeerzeugung zur mechanischen Arbeit als Funktion der Verstreckungsgeschwindigkeit (Abb. 7), dann scheint es so, als ob bei sehr hohen Geschwindigkeiten dieses Verhältnis einem Wert von 60% zustrebt, während es für sehr kleine Geschwindigkeiten auf den Wert 0 zuzugehen scheint, mit anderen Worten: auch bei relativ schneller Verformung wird ein Teil der mechanischen Arbeit in Innere Energieerhöhung umgesetzt, nicht die gesamte mechanische Arbeit praktisch als Wärme dissipiert.

Wenn man dieses Ergebnis verstehen will, muß man beachten, daß das verstreckte Material eine andere spezifische Wärme als das

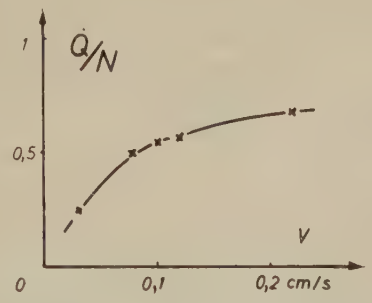


Abb. 7. Verhältnis von Wärmestrom zu mechanischer Leistung im Bereich des stationären Fließens (Konstanzbereich der Kraft). Differenz der Werte gegen 1, ausgedrückt in %, entspricht dem prozentualen Anteil der mechanischen Arbeit, der in Erhöhung der Inneren Energie des Materials übergeht

unverstreckte besitzt. Wird also eine gegebene Menge aus dem einen in den anderen Zustand überführt, dann bleibt die Ausgangstemperatur nur erhalten, wenn man die dem Unterschied der spezifischen Wärmen, genauer dem Integral über diesen Unterschied

[3]) Die Wellungen werden durch den Übertritt der Fließzone aus einer Zylinderkammer in die nächste verursacht, sind also ein apparativ bedingter Effekt. Sie entfallen, wenn keine ausgeprägte Fließzone vorhanden ist, wie bei langsamer Verstreckung des Polyamid und vor allem beim Polyäthylen (s. sp.).

bis zu denjenigen Temperaturen zu- oder abführt, bei denen das verstreckte Material in den unverstreckten Ausgangszustand zurückschrumpfen würde. Bei sehr langsamer Verformung wird der Prozeß der Verformung nämlich praktisch reversibel, die Reibungsanteile verschwinden.

Wir wissen, daß in dem Material durch die Verstreckung unbedingt neben möglichen Änderungen der Inneren Energie auch eine beträchtliche Änderung der Molekülformen und damit der Entropie abgelaufen sein muß. In der Gleichung:

$$A = \Delta U + Q_{rev} + Q_{irr}$$

entfällt zwar Q_{irr}, nicht aber $Q_{rev} = -T\Delta S$. Nur werden, da der Vorgang sehr langsam erfolgt, die Wärmeströme sehr klein und damit im vorliegenden Kalorimeter nicht mehr ausreichend genau meßbar[4]).

Wenn wir jedoch die Genauigkeit des Kalorimeters berücksichtigen, dann bleibt die Tatsache bestehen, daß die Inneren Energieänderungen bei schnellerem und bei weniger schnellem Verstrecken verschieden sind. Es bleibt außerdem stets die Tatsache, daß die Innere Energie während der Verstreckung zugenommen hat, auf keinen Fall – wie es bei ideal gummielastischem Material sein müßte – unverändert geblieben ist.

Die Erhöhung der Inneren Energie bei der Kaltverstreckung bedarf einer Erklärung.

Jede Kaltverstreckung ist ein notwendigerweise gewaltsamer Vorgang, bei dem zwischenmolekulare Bindungen zunächst zerstört werden, damit sich die Segmente umorientieren können. Nur ein Teil dieser Bindungen wird nach erfolgter Umlagerung wieder entstehen. Ein anderer Teil von Atomgruppen wird in etwas ungünstigeren energetischen Lagerungen als vorher verbleiben. Dieser Anteil sollte um so größer sein, bei je tieferer Temperatur die Verstreckung abläuft. Das würde erklären, weshalb eine Umlagerung ohne ausgeprägte Fließzone, d. h. ohne zeitweilig und örtlich erhöhte Temperatur, mit einer stärkeren Vergrößerung der Inneren Energie verbunden ist als eine solche mit ausgeprägter Fließzone.

Wenn man nun Messungen der spezifischen Wärme hinzufügt und hierbei zunächst, wie bei unseren ersten Stichversuchen, auf diejenigen Differenzen achtet, die während des Schrumpfens des Materials in den Ausgangszustand zurück auftreten, dann scheinen die Resultate einander zu widersprechen. Mit dem freien Schrumpfen ist nämlich eine der Entspannung von Kautschuk entsprechende Abkühlung verbunden. Diese würde eine zusätzliche Wärmeentwicklung neben Q_{irr} beim Verstreckungsvorgang[5]) selbst bedeuten; und die Tatsache, daß sich auch die Innere Energie vergrößert, bleibt unverständlich.

Man weiß jedoch, daß jedes kaltverstreckte Material vor technischer Anwendung mit einer Nachbehandlung *fixiert* wird. Das Material wird einer Temperungs- und Quellungsbehandlung unter Spannung unterworfen. Hierbei scheint sich eine zweite innere Umlagerung abzuwickeln, bei der vor allem die Innere Energie wieder sinkt. In kleinen Bereichen schnappen ungünstig liegende Atomgruppen in energetisch günstigere ein, ohne daß die mittlere Orientierung des Systems wesentlich abnimmt, d. h. die Entropie zunimmt[6])[7]).

[4]) So fließt bei einer Gesamtwärme von 20 mcal, entwickelt in der Probe über die Zeit von 100 h, ein Strom von $\dot{Q} = 5 \cdot 10^{-6}$ mcal/sec. Die Nullpunktkonstanz des Gerätes liegt dagegen z. Z. bei 10^{-7} mcal/sec $= 10^{-4}$mcal/h, jedoch nur innerhalb etwa 1 h, die Strichdicke entspricht etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mcal/sec.

[5]) Diese zusätzliche Wärme bei der Verstreckung wirkt sich aber nicht additiv aus, weil mit der Temperaturerhöhung durch erhöhte reversible Wärme die Viskosität und damit eine Erniedrigung von Q_{irr} bedingt ist. Die Wärmeeffekte sind also gegenseitig verkoppelt, nicht unabhängig voneinander.

[6]) Zwischen die Prozesse, die während der Verstrekkung im Kalorimeter meßtechnisch erfaßt werden, und den Beginn der Messung der spezifischen Wärmen kann sich also gut noch eine Veränderung im Material einschalten, eine Erholung, die so langsam abläuft, daß die mit ihr verbundene etwaige Wärmetönung nicht mehr kalorimetrisch erfaßt werden kann (dieser Fall wurde weiter oben schon für eine unendlich langsam ablaufende Verstreckung diskutiert).

Hinzu kommt, daß ja nicht nur bei gleicher Wärmezuführung für verstrecktes und unverstrecktes Material der Temperaturanstieg während des Ablaufes der Thermorückfederung differiert. Vielmehr haben die genauen Untersuchungen gezeigt, daß im Absolutbetrag der spezifischen Wärmen Verschiedenheiten vorhanden sind. Diese Unterschiede muß man für die vollständige Diskussion ebenfalls kennen.

[7]) Man kann sich derartige Vorgänge durchaus vorstellen.

Bei den rasch und unter starkem Zwang ablaufenden Verformungsprozessen werden viele Gruppen zunächst in eine vorläufige ungefähre Lage gebracht, insgesamt aber so, daß die Ketten im großen orientiert sind.

Hat das Material Zeit, so ordnen sich die Gruppen infolge der thermischen Fluktuation nach. Geringe Quellung bzw. erhöhte Temperatur wird solche Nachordnungen beschleunigen.

Aber auch dann, wenn am Material keine äußere Kraft mehr wirkt, wird es sich nicht desorientieren. Nur im kleinen Bereich, bald hier, bald da, erfolgt die Nachstellung in günstige Lage. Die äußere Gestalt, eine Änderung der Anordnung im großen, wird durch den Käfigeffekt, wie *Jenckel* (19) dies treffend bezeichnete, aufrechterhalten [s. auch (20)].

Dann sollte aber der Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur Unterschiede a) für Material unmittelbar nach der Verstreckung, b) für fixiertes Material und c) in Abhängigkeit davon, wie frei das Material während der Untersuchung der spezifischen Wärme thermorückfedern kann, zeigen. Eventuell sollte auch schon das nach der Verstreckung länger ohne jede Behandlung gealterte Material einen anderen Verlauf der spezifischen Wärme ergeben. Auch diese Messungen sollten sehr genau und möglichst registrierend gestaltet werden.

Zu diesem Zweck wurde bei uns eine Methode zur Messung der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur aufgebaut[8]), die mit entsprechend kleinen Mengen auskommt. Außer einigen Messungen an Terylen von verschiedener Vorbehandlung, die die Ergebnisse von *M. Dole* (21) voll bestätigen, liegt z. Zt. noch wenig Untersuchungsmaterial vor. Abb. 8 gibt den Verlauf für gerecktes und vollkommen entspanntes Polystyrol wieder. Die Integrationen dieser Kurven

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$$

und

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \, dT$$

mit

$$T_1 > T_2 ,$$

falls sie sinnvoll wäre – es handelt sich um ein warmverstrecktes und sehr lange gelagertes Material –, würde zu einem Verlauf der Differenz der Freien Energie gemäß Abb. 9 führen.

Da jedes Material bei Aufhebung der Hemmung in den Zustand mit der geringsten Freien Energie zurückkehrt, würde oberhalb des Erweichungsintervalls, im gummielastischen Bereich, die Thermorückfederung verständlich sein. Der Verlauf der Freien Energie unterhalb des Erweichungsintervalls, der weitere Anstieg nämlich, aber ist in dieser vereinfachten Auswertung nicht zu verstehen. Er scheint darauf hinzuweisen, daß die Behandlung nicht ohne Einbeziehung derjenigen Energiebeträge, die eingefrorenen inneren Spannungen zukommen, korrekt durchführbar bzw. überhaupt nicht zulässig ist.

d) Zum Schluß sei noch eine Bemerkung zu den Verstreckungsversuchen von Polyäthylen im Verstreckungskalorimeter angefügt (Abb. 10). Polyäthylenkurven zeigen sämtlich einen typisch anderen Charakter: bei den Zugdehnungsdiagrammen entfällt praktisch das Kraftmaximum zu Beginn der Verstreckung, obwohl der Bereich konstanter Kraft sehr klar ausgeprägt ist. Die Wärmestromkurven aber zeigen mit steigender Verstreckung einen geringen doch stetigen Anstieg, jedenfalls keine deutliche Tendenz zu einem konstanten mittleren Wert oder gar zu einem Abfall gegen Ende der Verstreckung.

Hieraus scheint zu folgen, daß bei Polyäthylen im Laufe der Verstreckung der Wärmestrom relativ ansteigt, der Anteil an

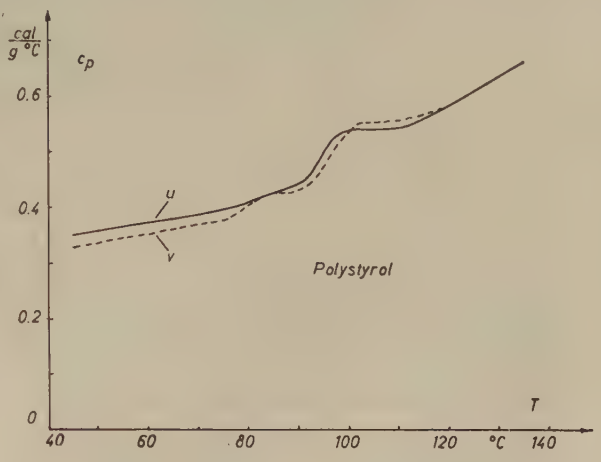


Abb. 8. Spezifische Wärme von Polystyrol als Funktion der Temperatur. Gestrichelt: verstrecktes Material. ausgezogen: desorientiertes Material. Das verstreckte Material konnte während der Messung frei schrumpfen

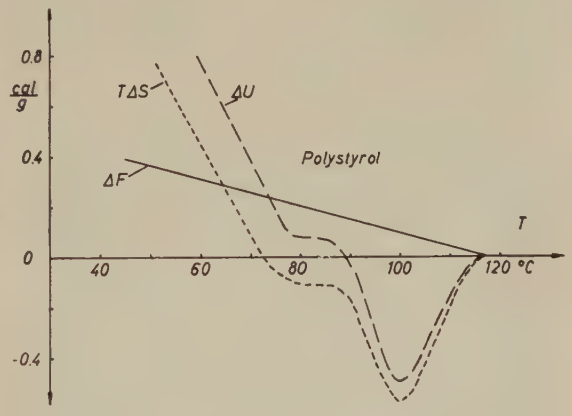


Abb. 9. Differenz der Freien Energie für verstrecktes und desorientiertes Material, errechnet aus den Kurven der Abb. 8, als Funktion der Temperatur. ΔF nur innerhalb der Fehlergrenzen linear. Es muß dies nicht exakt der Fall sein

[8]) Der Aufbau dieser Methode und die ersten Ergebnisse sind Thema der Diplomarbeit von *H. Martin*.

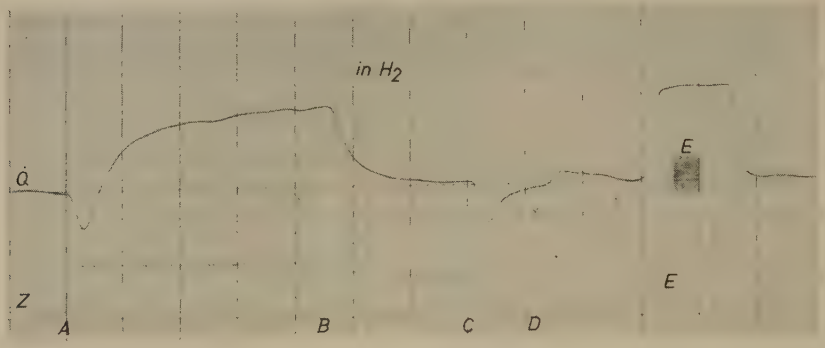


Abb. 10. Beispiel einer Kaltverstreckung von Polyäthylen (ohne Fließzonenausbildung), Verstreckungsgeschwindigkeit = 0,09 cm/sec; Wasserstoff als Kalorimeterfüllgas (Luft als Füllgas gibt völlig gleichen Kurventypus)

Erhöhung der Inneren Energie mit der Verstreckung abnimmt. Es bleibt offen, ob der vergrößerte Wärmestrom auf Zunahme der inneren Reibung oder zusätzlicher Wärmeproduktion durch Dehnungskristallisation beruht. Der glatte Verlauf zeigt übrigens, daß bei unseren Verstreckungsgeschwindigkeiten keine Fließzonenverstreckung vorlag.

Schlußwort

Die Deformation eines Materials stellt für dieses eine Vorgeschichte dar. Im allgemeinen hängt also der Endzustand vom Weg ab, auf dem er erreicht wurde.

Untersuchungen über den Energieumsatz während der Verformung sollten daher einiges über die Veränderung der Zustandsgrößen aussagen. Sofern die Meßgenauigkeit für die zu- und abfließenden Wärmeströme bei der Verstreckung genügend hoch ist, läßt sich die Änderung der Inneren Energie bzw. der Enthalpie des Materials ermitteln. Die Änderung der Entropie bleibt offen, da die zugehörigen Wärmeeffekte offensichtlich nur unter besonders günstigen Verhältnissen von den irreversiblen Vorgängen abtrennbar sind.

Nimmt man jedoch Untersuchungen der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur am vorher im Kalorimeter unter Messung der Energieumsätze definiert verstreckten Material zur Hilfe, und zwar derart, daß bei ausreichend hohen Temperaturen die spezifische Wärmekurve des Deformierten mit der des Ausgangsmaterials identisch wird, dann lassen sich hieraus Differenzen der Inneren Energie und formal auch Differenzen der Entropie und damit Differenzen der Freien Energie ermitteln.

Zusammenfassung

Das bei Hochpolymeren auffällige Phänomen der Ausbildung von Fließzonen bei der Verstreckung erwies sich als Folge örtlicher Temperatursteigerungen in den Fließzonen. Die hierzu notwendige Energie der Aufheizung wird der mechanischen Verstreckungsarbeit entnommen.

Die Bedeutung von Temperaturänderungen bei der Verformung für diesen extremen Fall veranlaßte den Aufbau eines Kalorimeters, in dem Wärmeeffekte und gleichzeitig Deformationsarbeiten bei Verformungen allgemein gemessen werden können.

Die Ergebnisse gestatten Aussagen über die Veränderung der Inneren Energie (Enthalpie) des Materials während der Verformung und bei Hinzunahme von entsprechenden Messungen der spezifischen Wärme darüber hinausgehende weitere Schlüsse.

Schrifttum

1) *Carothers*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1579 (1952).

2) *Horn, H.*, Kunststoffe **30**, 53 (1940) sowie *E. Fischer* u. *F. H. Müller*, Europ. Fernsprechdienst H. 45 (1938).

3) *Müller, F. H.*, Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1941).

4) *Cheatham* u. *Dietz*, Plastics Sept. **1951**, 113.

5) *Müller, F. H.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **129**, 145, (1952); **137**, 130 (1950); **135**, 65 (1954); **149**, 126 (1956); **152**, 15 (1957); **157**, 89 (1958).

6) Dielektrische Eigenschaften: *K. Huff* u. *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **145**, 157 (1956); **148**, 83 (1956); **153**, 5 (1957). Optische Eigenschaften, Doppelbrechung: z. B. auch *K. Jäckel* u. *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **142**, 27 (1955).

7) *Krekeler, K.* u. *H. Peukert*, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 135 (Köln und Opladen 1955).

8) Nichtveröffentlichte eigene Untersuchungen.

9) Vgl. *Malcolm Dole*, Vortrag zu dieser Diskussionstagung, daselbst weitere Literatur (vgl. S. 40 ff.).

10) *Müller, F. H.*, Vortrag auf der Physikertagung Heidelberg 1957, 1. Okt. Erscheint im diesbezüglichen Tagungsband demnächst (Mosbach 1958). Vgl. auch *F. H. Müller* u. *K. Jäckel*, Kolloid-Z. **129**, 145 (1952) (Notiz) sowie *Ad. Engelter* u. *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **157**, 89 (1958).

11) *Müller, F. H.*, Kolloid-Z. **95**, 138 (1941); 306 sowie *K. Jäckel* u. *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **142**, 27 (1955), daselbst weitere Literatur.

12) *Schwarzl, F.*, Kolloid-Z. **165**, 88 (1959).

13) *Kästner, S.*, Kolloid-Z. **156**, 142 (1958) sowie vorhergehende und ff. des gleichen Autors, ferner *R. Simha*, J. appl. Phys. **13**, 201 (1942) u. *J. Meixner*, Z. Naturforschg. **9a**, 654 (1954).

14) *Giesekus, H.*, Rheol. Acta **1**, 2 (1958).

15) *Müller, F. H.* u. *Ad. Engelter*, Rheol. Acta **1**, 39 (1958).

16) *Rehage, G.*, Verh. Kolloid-Ges. **18** (Darmstadt 1958.)

17) Dargelegt bei: *A. Eucken*, Lehrbuch der Phys. Chemie, Bd. II, 2 (Leipzig 1949).

18) *Engelter, Ad.* u. *H. F. Müller*, Kolloid-Z. **157**, 89 (1958) (ausführliche Versuchsergebnisse).

19) *Jenckel, E.*, Z. phys. Chem. Abt. A **184**, 309 (1939).

20) *Müller, F. H.*, Kolloid-Z. **95**, 319 (1941).

21) *Smith, C. W.* u. *M. Dole*, J. Polym. Sci. **20**, 37 (1956).

Diskussion, Leitung: *R. Haase* (Aachen)

R. Haase (Aachen):

Ich schlage vor, daß wir uns das Referat unter drei Gesichtspunkten ansehen:

1. auf die Durchführung der Messungen hin, die an sich neuartig sind;
2. auf die Auswertung der Messungen, d. h. also die Anwendung der Thermodynamik auf den Vorgang der Streckung hin und
3. in bezug auf die Deutung der Ergebnisse.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Ich bin eigentlich dafür, zu den Messungen selbst, insbesondere über das Apparative, hier nichts mehr zu äußern. Hierüber habe ich schon öfter berichtet, und auch die Meßanordnung wurde inzwischen ausführlich publiziert[1]). Ich dachte mir, daß das Hauptgewicht der Diskussion auf den Zusammenhang unserer Erfahrungen mit den Untersuchungen von Herrn Prof. *Dole* gelegt werden sollte, und vor allen Dingen auch auf die Frage, welche Information kann man aus den Messungen maximal gewinnen.

Wir messen die mechanische Arbeit, und wir messen einen Wärmeeffekt, den Gesamtwärmeeffekt, und wir schreiben auf, da ja die Probe durch die Verstreckung aus einem Zustand in einen anderen kommt, einen Unterschied für die Zustandsgrößen F, H, S, insbesondere einen Unterschied in der Inneren Energie ΔU (weil das Glied $P\Delta V$ vernachlässigt werden kann, ist ΔU praktisch dasselbe wie ΔH). Ich darf also hinschreiben: die Arbeit ist gleich dem Unterschied ΔH im verstreckten und unverstreckten Zustand plus einem Wärmeeffekt $A = \Delta H + Q_{\text{ges}}$.

Dieser Wärmeeffekt besteht – leider – aus einem reversiblen und einem irreversiblen Anteil

$$Q = Q_{\text{rev}} + Q_{\text{irr}} .$$

Und es besteht nun die Schwierigkeit, diesen Wärmeeffekt aufzutrennen. Könnte man dies eindeutig, so würde man wissen, welche Änderungen außer für die Enthalpie ΔH noch für die Entropie $\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$ bei der Verstreckung stattfinden. Dann würde man also ein Maximum an Information aus den Versuchen erhalten. So ergibt sich nur sicher der Unterschied in der Inneren Energie bzw. der Enthalpie. Und die Frage, die mir am Herzen liegt, ist also zweierlei. Wieweit können wir denn, wenn wir etwas mehr über das System wüßten, z. B. wenn wir die Verstreckung bei verschiedenen Temperaturen vornehmen und dabei die Änderungen in den gemessenen Werten A und Q feststellen, d. h. A und Q als Funktion der Temperatur messen, wie weit können wir aus dieser Tatsache mit Hilfe thermodynamischer Formulierung evtl. auch auf die Entropie schließen? Mit anderen Worten, wieweit kann es überhaupt gelingen, die irreversiblen Prozesse von den reversiblen Prozessen abzuspalten? Das ist eigentlich die Kardinalfrage. Und diese wollte ich bitten, in den Mittelpunkt der Diskussion zu stellen.

F. Schwarzl (Delft):

Ich würde bei der Verwendung des Begriffes Enthalpie vorsichtig sein. Zumindest: Zur Enthalpie gehört nämlich auch der Term $\sigma\Delta l$, d. h. Spannung mal Dehnung. Und den dürfen Sie hier nicht dazuschreiben, sonst ist die Gleichung nicht richtig. Eigentlich ist es die Energie, die hier stehen muß; denn der Term Spannung mal Dehnung ist in Ihren Fällen vielleicht nicht immer zu vernachlässigen.

R. Haase (Aachen):

Die Gleichung $\Delta U = A + Q$ (ΔU = Zunahme der Inneren Energie während einer Zustandsänderung, A = am System geleistete Arbeit, Q = dem System zugeführte Wärme) stimmt immer. Das ist der 1. Hauptsatz.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Und ein Glied $P\Delta V$, um von ΔH auf ΔU zu kommen, wobei ΔV der Volumenänderung verstreckt zu unverstreckt entspricht, und falls das P etwa gleich Atmosphärendruck zu setzen wäre, ist vernachlässigbar klein.

R. Haase (Aachen):

Ich würde das folgendermaßen sagen: wir haben einen anisotropen Körper und müßten der Strenge halber, wie etwa *Meixner*, die Thermodynamik der anisotropen Körper mit sechs Spannungskomponenten und sechs Dehnungskomponenten anwenden. Wir verwenden jedoch eine Näherung: sämtliche Spannungskomponenten außer derjenigen in der Zugrichtung sollen zu vernachlässigen sein. Die reversible Deformationsarbeit beträgt in diesem vereinfachten Modell eines anisotropen Körpers $+ \int K dl$, wobei K die Zugkraft ist und l die Länge. Dann wäre der Term $- \int P dV$ konsequenterweise zu streichen. Ich definiere jetzt zweckmäßigerweise:

$$\text{Enthalpie } H \equiv U - Kl.$$

[1]) *Engelter, Ad.* und *F. H. Müller*, Rheol. Acta **1**, 39 (1958).

Mit Hilfe des 1. Hauptsatzes finde ich für einen Vorgang bei *konstanter Zugkraft*:

$$\Delta H = A' + Q,$$

worin A' die Differenz zwischen der wirklich geleisteten Arbeit und der reversiblen Deformationsarbeit ($\int K dl$) darstellt. Ich bezeichne A' als „zusätzliche Arbeit". Die Dehnung verläuft ja nicht reversibel, und dadurch entsteht ein Beitrag der Reibung, also eine Arbeit gegen plastischen Verformungswiderstand.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Dieser so definierte Beitrag A' erweist sich sogar häufig als dominierend, unter Umständen als so stark dominierend, daß wir in einer ersten brauchbaren Annäherung zuweilen überhaupt nur diesen Term irreversibler plastischer Arbeit angenommen haben.

Ich bestimme ja als mechanische Arbeit nur das $K\Delta L$. Wie soll man ein A und ein A' unterscheiden, meßtechnisch?

Nachträglich:

Wenn man eine Probe so verstreckt, daß eine bleibende Verformung entsteht, oder auch nur so, daß eine irreversible Arbeit zu leisten ist wie bei Beanspruchung eines Relaxationsmechanismus, dann wäre die Kraft K prinzipiell aufzuteilen in einen Betrag, der nur rein elastische und damit reversible Verformung erzeugt und in einen zweiten, der irreversible Änderung, bleibende Dehnung zur Folge hat. Und diese Aufteilung kann man eben ohne spezielle Annahmen auch nicht vornehmen.

Man könnte vielleicht folgendes formulieren: das A sei

$$A = \int_0^{\Delta l'''} K(\Delta l)\, d\Delta l,$$

d. h. beide Teilkräfte zusammen multipliziert mit der Gesamtverformung, also sowohl das Reversible wie das Irreversible, entspräche dem A. Das Produkt $K\Delta L$ dagegen, das nur gerechnet wird nach Erreichen der konstant bleibenden Kraft, multipliziert mit der während dieser Konstanz erreichten plastischen Verlängerung wäre dann die Arbeit, bei der eine bestimmte angebbare Menge von unverstreckt in verstreckt verwandelt wird. Dann wäre $A' = A - K\Delta l'''$ der reversible Anteil.

Nehmen wir vereinfachend an, das Zugkraft-Dehnungs-Diagramm hätte das zu Anfang auftretende Maximum nicht (dieses Maximum bedeutet nach unserer Vorstellung den Energieverbrauch zur Schaffung der *aufgeheizten* Fließzone, im wesentlichen die Wärmeerzeugung zur Temperaturerhöhung der Fließzone). Dann leiste ich bis zur Stelle $\Delta l'$ eine rein elastische Verformung, bezogen auf Anfangsquerschnitt und auf den E-Modul des Unverstreckten. Anschließend leiste ich während der Konstanz von K Überführungsarbeit unverstreckt in verstreckt, und im dritten Schritt bei der Entlastung geht die Probe von $\Delta l''$ auf $\Delta l'''$ zurück, und ich gewinne elastisch-reversibel Arbeit zurück, nun aber entsprechend den Anteilen von verstreckt und unverstreckt vorliegendem Material und damit auch abhängig vom Querschnitt auch des Verstreckten und vom E-Modul des Verstreckten.

Auch der zweite, hier besonders zur Diskussion stehende Anteil $K\Delta l \equiv K \cdot (\Delta l''' - \Delta l')$ enthält noch Reversibles. Während der Wanderung der Fließzone wird ja laufend Unverstrecktes elastisch entspannt, Verstrecktes mit der Kraft K elastisch gespannt.

Man muß sozusagen unverstrecktes, *aber mit der Kraft K vorgespanntes Material* in verstrecktes, mit der gleichen Kraft vorgespanntes Material überführen, wobei die E-Moduln und die Querschnitte verschieden sind. Bei jeder isothermen elastischen Beanspruchung ist aber Zu- oder Abführung von Wärme notwendig.

Ein E-Modul ist stets teilweise energetisch, teilweise entropisch bedingt. Elastische Deformation verursacht also einen Wärmeeffekt. Das Unverstreckte zeigt mit Anwachsen der Spannung bis K eine Abkühlung. Das Verstreckte dagegen ist kautschukähnlicher, es zeigt also bei *Ent*lastung nicht eine Erwärmung, sondern ebenfalls eine Abkühlung. Diese reversiblen Wärmen sind in der Gesamtkurve (s. Abb. 2 vom Referat) übrigens deutlich zu erkennen.

Im Mittelteil bei konstantem K, bei der also nur erfaßt wird: eine Umwandlung unverstreckt zu verstreckt von unter einer Kraft K stehendem Unverstreckten in unter derselben Kraft K stehendes Verstrecktes, wird der zugehörige Wärmestrom dementsprechend ebenfalls einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil zeigen.

Unsere Frage war nun, kann man den Gesamtwärmestrom in die zwei Anteile zerlegen, ohne daß man etwas aus einem Modell oder sonst etwas über die Aufteilung der Kräfte K in zwei Anteile im voraus wissen muß?

F. Schwarzl (Delft):

Es gilt immer $A = \Delta U + Q$. Und Q können Sie aufteilen in einen reversiblen und einen irreversiblen Teil. Den reversiblen Teil gewinnen Sie beim Entlasten zurück, der irreversible Teil ist verantwortlich für die Entropieproduktion.

R. Haase (Aachen):

Eben diese Aufteilung ist nicht durchzuführen.

W. Dick (Marburg/Lahn):

Wir messen praktisch das $\int K dl$, und da wir die Probe erst dehnen und dann wieder entlasten, gewinnen wir die Differenz der zu leistenden Arbeit bei der Dehnung und der gewinnbaren Arbeit bei der Entlastung.

Ad. Engelter (Marburg/Lahn):

Das ist aber nur bei Kautschuk der Fall. Bei der Kaltverstreckung, z. B. an Polyamid oder PVC, ist $A = K\Delta l$ nicht zurückgewinnbar, oder nur zu einem sehr kleinen Anteil, entsprechend der geringen momentanen elastischen Rückfederung des Verstreckten um einige Prozent bei Wegnahme der Kraft.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Mir erscheint es eben auch leider nicht so einfach, wie es Herr *Schwarzl* sagte. Gewinne ich tatsächlich den gesamten reversiblen Anteil beim Entlasten zurück? Ein Teil des Materials ist ja umgewandelt in einen anderen Zustand.

R. Haase (Aachen):

Es kommt im Endeffekt auf das hinaus, was ich sagte. Sie müssen A' kennen. Entweder es ist 0, oder Sie müssen wissen, wie groß es ist.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):
Nachträglich:

Wäre nach Ihrer Definition

$$A' = \underbrace{\int_0^K l\,dK}_{\text{Beginn}} - \underbrace{\int_K^0 l\,dK}_{\text{Beendigung}} \quad ?$$

M. Dole (Evanston):

There might be another effect due to the increase of the surface, or the increase in the surface times the surface free energy.

R. Haase (Aachen):

Ich glaube, die Oberflächenarbeit ist hier vernachlässigbar.

Sie kennen das ΔH für einen isothermen und, wenn Sie wollen, „isobaren" Prozeß, also bei konstanter Kraft und bei konstanter Temperatur. Jetzt wäre das Problem die Ermittlung der Entropieänderung ΔS oder der Änderung ΔG der Freien Enthalpie $G \equiv H - TS$. Es gilt für einen *isothermen* Prozeß, gleichgültig, ob reversibel oder irreversibel:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Ferner ergibt sich für einen isothermen Vorgang bei konstanter Dehnungskraft:

$$\Delta G = A'_{\text{rev}},$$
$$\Delta G < A'_{\text{irr}},$$

worin A'_{rev} bzw. A'_{irr} derjenige Wert der zusätzlichen Arbeit A' ist, der für reversiblen bzw. irreversiblen Ablauf der Vorgänge gültig ist.

Damit habe ich dasselbe Problem wie bei einer chemischen Reaktion. Wir kennen die Reaktionswärme und müssen, um die gesamte Thermodynamik zu gewinnen, entweder ΔS oder ΔG bestimmen. Bei den chemischen Reaktionen erreicht man das bekanntlich so, daß man, wenn man sie auf einem Umweg reversibel, z. B. in einer galvanischen Kette, ablaufen läßt, etwa aus der EMK das ΔG bzw. aus der Temperaturableitung der EMK das ΔS gewinnt. Oder man bestimmt z. B. die Gleichgewichtskonstante. Dann erhält man ebenfalls wieder das ΔG für einen Bezugszustand, und den Rest berechnet man mit physikalischen Daten.

Die Frage aber bei diesem Dehnungsversuch, der ja mit Relaxation notwendig zu tun hat, ist hier die: Können wir die Relaxationsprozesse reversibel ablaufen lassen?

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Was könnte die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von ΔH bringen? Unser Kalorimeter erlaubt z. Z. zwar nur die Messung von ΔH bei einer Temperatur. Doch ist das nur eine Frage der apparativen Weiterentwicklung des Gerätes. Wenn man aber bei verschiedenen Temparaturen verstreckt und evtl. auch mit verschiedenen Geschwindigkeiten, würde man die Enthalpie entsprechend von verstreckt und unverstreckt sicher variabel mit Temperatur und Verstreckungsgeschwindigkeit finden. Diese Versuche sind natürlich hinsichtlich der erforderlichen Genauigkeit alles andere als einfach.

R. Haase (Aachen):

Nein, damit erhalten Sie nur die Unterschiede der spezifischen Wärme.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Und daß man nicht mehr daraus schließen kann, liegt daran, daß man bei der Integration der spezifischen Wärme, etwa zu ΔH bzw. von c_p/T zu einem Entropie-Term, nichts über die auftretenden Integrationskonstanten sagen kann?

R. Haase (Aachen):

Ja.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Wir haben folgendes überlegt: Wenn man annimmt, daß die irreversiblen Verformungsanteile derart ablaufen, daß alle irreversiblen Energieanteile als Wärme dissipiert werden – solche Fälle könnte man auswählen, z. B. Kaltverstreckung ohne Fließzone, d. h. bei geringeren Geschwindigkeiten als die „kritische" Geschwindigkeit –, dann kann man unter Zugrundelegung gewisser Voraussetzungen überlegen, in welcher Weise diese irreversiblen Anteile mit der Geschwindigkeit variieren sollten. Man kann also aus geeigneten Experimenten bei zwei oder drei verschiedenen Geschwindigkeiten auf eine Geschwindigkeit Null extrapolieren. So wäre Q_{irr} durch diese Maßnahme von dem Q_{rev} zu trennen, auf das sich dann mit $\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$ auf die Entropieänderung schließen ließe.

Man würde damit aber gerade den interessanten Fall der Verstreckung mit Fließzone nicht erfassen. Ganz abgesehen davon, daß K = konst. über einen längeren Bereich von Δl streng nur für diesen Fall mitFließzone gilt, in anderen Fällen nur annäherungsweise erfüllt ist, tritt in der Fließzone experimentell stets nachweisbar während der Verstreckung erhöhte Temperatur auf. D. h., neben einer Entropieerzeugung durch Reibung wirkt merklich eine Entropieerzeugung durch Wärmeleitung, ein zweiter dissipierender Prozeß, mit.

Aber nicht nur dies ist ein handicap für eine solche Erweiterung und Auswertung der Versuche. Man weiß nämlich außerdem, daß eine Verstreckung mit Fließzone zu einem anderen Endzustand und damit auch zu einer anderen Entropie führt als eine solche ohne Fließzone. Und es ist sogar sehr wahrscheinlich, daß auch eine homogene Verstreckung (also ohne Fließzone) bei größerer Geschwindigkeit schon einen etwas anderen Endzustand ergibt als die gleich weit getriebene, aber langsamer durchgeführte.

G. Rehage (Aachen):

Der Zustand eines verstreckten Materials, in dem Relaxationsprozesse ablaufen, wird durch die Parameter l, T und die Reaktionslaufzahlen der (unbekannten) Relaxationsvorgänge $\xi_1, \xi_2, \ldots$ beschrieben. Es ist dann die Molwärme bei konstanter Verstreckung gegeben durch:

$$\bar{C}_l = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_{l,\xi_i} = T\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_{l,\xi_i}$$

(– bedeutet molare Größe). Der Unterschied in einer Eigenschaft zwischen dem verstreckten und unverstreckten Zustand sei durch Δ gekennzeichnet. Dann ist:

$$\Delta \bar{C}_l = \frac{\partial \Delta \bar{U}_l}{\partial T} = T\,\frac{\partial \Delta \bar{S}_l}{\partial T}\ ;$$

$$\Delta \bar{S}_l = \Delta \bar{S}_0 + \int_0^T \frac{\Delta \bar{C}_l}{T}\,dT\ .$$

Werden die Messungen oberhalb der Einfrier- bzw. Schmelztemperatur durchgeführt, so müßte die Nullpunktsentropie $\Delta \bar{S}_0 = 0$ sein. Andernfalls wäre die Null-

punktsentropie nicht nur bei eingefrorenen Phasen von Null verschieden, sondern auch bei Phasen mit Relaxationsprozessen oberhalb der Einfriertemperatur.

Kann man annehmen, daß $\Delta \bar{S}_0 = 0$ ist, so läßt sich also $\Delta \bar{S}_l$ durch Messungen von $\Delta \bar{U}_l$ bei verschiedenen Temperaturen wenigstens im Prinzip bestimmen.

Bei Messungen im eingefrorenen Bereich sind die Einzelentropien am absoluten Nullpunkt im verstreckten und unverstreckten Zustand von Null verschieden. Die Frage ist nur, ob sie unabhängig von der Verstreckung sind oder nicht. Diese Frage kann man zur Zeit wohl nicht beantworten.

Dann bleibt aber noch folgender Weg: Wir nehmen an, daß die Substanz einen kautschukelastischen Bereich besitzt, in dem sie reversibel gedehnt werden kann. T_0 sei eine Temperatur in diesem Bereich. Dann gilt:

$$\Delta \bar{S}_l = \Delta \bar{S}_{l,\,T=T_0} \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta \bar{C}_e}{T}\, dT \ ,$$

$\Delta \bar{S}_{l,\,T=T_0}$ läßt sich aber bestimmen

$$T \cdot \Delta \bar{S}_{l,T=T_0} = Q$$

und somit kann $\Delta \bar{S}_l$ bei jeder Temperatur, auch im eingefrorenen Bereich, angegeben werden.

Die experimentellen Schwierigkeiten dürften jedoch erheblich sein. Sie liegen vor allem darin, daß während der Messung die Probe nicht nur auf konstanter Länge gehalten werden muß, sondern daß auch kein Relaxationsprozeß stattfinden darf ($\xi_1 = \text{const.}$).

F. Schwarzl (Delft):

Ich glaube auch, daß das Aufspalten von Wärme in Q_{rev} und Q_{irr} prinzipiell nicht mit Hilfe der Thermodynamik erfolgen kann, sondern lediglich möglich ist, wenn man ein bestimmtes Modell zugrunde legt.

In dem Zusammenhang ist es vielleicht interessant, daß man mit meinem Modell, dem Potentialmodell, alle Größen berechnen kann und findet, daß Q sich genau entsprechend spaltet in einen Teil, der reversibel ist und der dann nichts anderes bedeutet als die Anzahl der Moleküle, die rechts in den Kuhlen zuviel sitzen, und in den anderen Anteil, der während der Diffusion in der „Flüssigkeit" verlorengeht. Und die beiden Anteile sind in diesem Modell gleich groß. Aber wie es im allgemeinen ist, kann man nicht sagen, solange man das Modell nicht kennt.

R. Haase (Aachen):

Was uns letzten Endes interessiert, sind Zustandsänderungen, sind Änderungen von Zustandsfunktionen. Ich würde also in der Endformulierung die Begriffe Arbeit und Wärme, die ja wegabhängig sind, gar nicht benutzen, sondern ich würde nur Änderungen von Zustandsfunktionen benutzen und würde sprechen von $\Delta S, \Delta H, \Delta G$, den Unterschieden der Zustandsgrößen vor und nach der Deformation.

F. Schwarzl (Delft):

Weil man aber nicht trennen kann, ist ΔU und ΔS nicht bestimmbar. Wir können lediglich die Summe von $T\Delta S$ + irreversible Wärme bestimmen.

G. Rehage (Aachen):

Sie können doch ΔH aus der gesamten Arbeit und der Wärme errechnen. Sie messen mit dem Kalorimeter die gesamte Wärme. Sie bestimmen im Zug-Dehnungsdiagramm die gesamte Arbeit, reversibel und irreversibel. Damit haben Sie auch ΔH.

Und das können Sie bei verschiedenen Temperaturen durchführen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Wie Herr *Haase* schon betonte, ist es uns wesentlich, daß wir *kein* Modell hineinstecken wollen, sondern daß wir wirklich *Zustands*größen finden – *unabhängig von jedem Modell* – die den Unterschied eines Materials vor und nach der Deformation kennzeichnen. Und wir sind, anders als die bisherige rheologische Methodik, bereit, den Deformationsvorgang nicht nur als rein mechanischen zu diskutieren, sondern eine Energiebilanz aufzustellen, die auch die Wärmeeffekte umfaßt (weil wir diese messen können, oder genauer: wir hielten es für richtig, diese messen zu können). Mit anderen Worten, wir wollen also die Energieumsetzung durch eine Deformation diskutieren, und nicht nur, wie es die „Angewandten Mechaniker" tun, die elastischen und viskosen Arbeiten, sondern unter dem Gesichtspunkt, daß selbst eine isotherme elastisch-reversible Verformung stets auch Ab- oder Zuführung von Wärme erfordert, die Wärmetönung in die Diskussion der Energiebildung einbeziehen. Das gibt sozusagen einer *erweiterte (vollständige) Energiebilanz der Verformung.*

Was könnte man denn erreichen, wenn man die verstreckungskalorimetrischen Messungen mit Messungen der spezifischen Wärme c_p kombiniert?

Ich spreche jetzt nicht von einer spezifischen Wärme, die von ΔH-Werten aus dem Zug-Dehnungsdiagramm bei verschiedener Verstreckungstemperatur und Verstreckungsgeschwindigkeit „errechnet" wird und auf die Herr *Rehage* vorhin hinwies. Ich spreche vielmehr über die Wärmeaufnahme pro Grad Temperaturerhöhung als Funktion der Temperatur, untersucht von etwa 20° C ab bis herauf zu 150 oder 250°, d. h. bis über die Erweichungstemperatur oder den Schmelzpunkt hinaus, also von der üblichen spezifischen Wärme, vorgenommen sowohl für das unverstreckte Ausgangsmaterial als auch für das verstreckte. Beide Kurven sind verschieden. Es interessiert die Differenz. Das Verstreckte könnte dabei im Verstreckungskalorimeter hergestellt worden sein, so daß auch sein „ΔH-Wert" exakt bekannt ist.

Es handelt sich, wenn man es nachlässig ausdrückt, um Temperaturkurven der „spezifischen Wärme" von Material mit und ohne Vorbehandlung, ich komme auf diesen Punkt noch zurück.

Da schließlich oberhalb der Einfriertemperatur bzw. beim Polyamid oberhalb der Schmelztemperatur das Material am Ende des Versuches stets im gleichen Zustand vorliegt, muß die unterschiedliche Vorgeschichte sozusagen gelöscht sein, und es wäre nun die Frage, inwieweit sich durch Rückintegration über die Differenz dieser „c_p-Kurven" Unterschiede in ΔH bzw. ΔU für die Ausgangszustände finden lassen, und ferner, inwieweit durch ähnliche Rückintegration gemäß

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{c_p}{T}\, dT$$

auch auf Unterschiede in ΔS geschlossen werden könnte (s. Abb. 8 und 9 im Referat).

Daß die Kurven der „spezifischen Wärme" für Material mit verschiedener Vorgeschichte sehr erhebliche, außerdem aber charakteristische Unterschiede ergeben, hat uns ja Herr *Dole* in seinen sehr interessanten Ausführungen heute vormittag berichtet. Und wir haben das inzwischen in Marburg nochmals bestätigen können.

Wir haben allerdings wieder für unsere Zwecke eine wenig erfreuliche Komplikation bei der Durchführung solcher Messungen überwinden müssen, die es uns nicht gestattete, einfach die bewährte Apparatur von Herrn *Dole* zu übernehmen. Unsere Methode mußte schon unter evtl. Verzicht auf Absolutbestimmungen Meß-

ergebnisse mit Mengen von nur $^1/_4$–$^1/_2$ g zu gewinnen gestatten, denn größere Mengen liefert das Verstrekkungskalorimeter nicht.

Die gefundenen „c_p-Werte" sind jedoch, das zeigte sich schon bei der Diskussion zum Vortrag *Dole*, wenn es auch vielleicht nicht so klar ausgesprochen wurde, *keine c_p-Kurven im üblichen Sinne*. Ich kann nämlich nicht reversibel messen. Ich erhalte beim ersten Aufheizen eine charakteristische Kurve[1]) (beim Abkühlen aber eine andere, und bei dem zweiten Aufheizen reproduziert sich keineswegs die erste Kurve). Nur wenn ich die Meßprobe genügend lange bei einer genügend hohen Temperatur belassen habe, dann kann die zweite Aufheizung auf- und abwärts reproduzierbar sein, vorausgesetzt aber noch, daß Temperaturauf- und -abstieg ausreichend langsam erfolgen.

Es finden also während des Aufheizens einer Probe auch hier im allgemeinen irreversible Änderungen der Zustandsgrößen statt. Man muß deshalb sagen, man erhält eigentlich nicht Kurven für c_p, sondern allenfalls Wärmeinhaltskurven, die Zustandsänderungen mit erfassen. Dabei behält man das $\int c_p \, dT$ weiter seine physikalische Bedeutung. Aber das $\int \frac{c_p}{T} \, dT$, das den zweiten Hauptsatz verwendet, verlangt ja, wenn man Folgerungen ziehen will, wiederum Reversibilität.

R. Haase (Aachen):

Also die Situation bleibt, ganz gleichgültig, ob die spezifischen Wärmen bekannt sind oder nicht, genau dieselbe, bleibt auf der Stufe stehen, als ob man in der klassischen Thermodynamik bei einer chemischen Reaktion oder bei einem Mischungsvorgang von zwei Flüssigkeiten nur die kalorimetrischen Daten kennen würde. Bei einem Mischungsprozeß – ich will jetzt hier eine chemische Reaktion nicht heranziehen, weil man da mit Hilfe des *Nernst*schen Wärmetheorems noch ein bißchen mehr weiß – ist es unmöglich, die Thermodynamik des Vorganges aufzubauen, ohne neben den kalorimetrischen Messungen der Mischungswärme noch wenigstens eine andere Messung zu haben, z. B. eine Dampfdruckmessung. Und diese zweite Messung, die mit Benutzung des zweiten Hauptsatzes uns das ΔS oder ΔG oder etwas Entsprechendes gibt, fehlt hier vollständig. Wir können hier mit diesen kalorimetrischen Messungen nur letzten Endes den ersten Hauptsatz ausnützen.

Ad. Engelter (Marburg/Lahn):

Liefert das Fehlende vielleicht die Messung der „Schrumpfungswärme"?

R. Haase (Aachen):

Was verstehen Sie unter Schrumpfungswärme?

Ad. Engelter (Marburg/Lahn):

Die Wärme, die neben der spezifischen Wärme zusätzlich frei oder aufgenommen wird, wenn das Material während einer Aufheizung wieder in den ursprünglichen Anfangszustand zurückschrumpft, seine zuvor erzeugte Verstreckung (Orientierung) verliert. Das geschieht beim PVC und PS, nicht beim Polyamid, Terylen usw.

R. Haase (Aachen):

Das kann nichts anderes geben.

[1]) Getempertes, verstrecktes, kalt gepreßtes, warm geformtes, ohne oder unter Spannung, rasch oder langsam gekühltes Material gibt reproduzierbare, aber jedesmal andere Kurven.

F. H. Müller (Marburg/L.):

Betrachten wir nochmals die unabhängige Messung der „spezifischen Wärme", also deren Messung an einer verstreckten und an der unverstreckten Probe. Ich will versuchen, ob man einen reversiblen Überführungsweg aufbauen kann.

Zur Vereinfachung nehme ich ein Material, das amorph ist und bei der Dehnung nicht kristallisiert, das zweitens oberhalb der Erweichungstemperatur in einem kautschukelastischen Zustand vorliegt, also bei Wegnahme der Zugkraft in den unverstreckten Ausgangszustand zurückkehrt (schrumpft). (Es ist dabei nicht wesentlich, daß dieses Zurückschnappen so rasch wie bei normalem Gummi erfolgt, man kann die Schrumpfung langsam stattfinden lassen). Ein solches Material erlaubt also, die Verstreckung erneut ein zweites und drittes Mal vorzunehmen. Mit anderen Worten: das Material soll keinen bleibenden Dehnungsanteil (kein Kettenabgleiten) zeigen.

Ein Material mit Eigenschaften, die diesen Forderungen weitgehend entsprechen, ist etwa das Polyvinylchlorid. Und deshalb hatten wir bei unseren Kaltverstreckungsversuchen schon immer eine Vorliebe für das Polyvinylchlorid, obgleich seine *Kalt*verstreckbarkeit mit Fließzone keinerlei praktische Bedeutung besitzt.

Beim Verstrecken, insbesondere beim Kaltverstrecken, müssen wir eine mechanische Arbeit leisten und eine Wärme zu- oder abführen. Wir erhalten ein Material, das in seiner inneren Energie erhöht ist um den meßbaren Betrag ΔU bzw. ΔH.

Das verstreckte Material spannen wir nun fest ein, so daß es seine Länge nicht verringern kann,und messen dann in einem zweiten Schritt die Wärme, die wir zuführen müssen, um es bis zum Gummizustand aufzutemperieren (also etwa auf 100° C bei PC). Dann lassen wir es unter Bestimmung der mechanischen Arbeit beim Schrumpfen und der zugehörigen zu- oder abzuführenden Wärme bei 100° C auf seinen unorientierten Zustand zurückkommen. Und nun wird in einem dritten Schritt die abzuführende Wärme gemessen, um es wieder auf die Ausgangstemperatur, z. B. von 20° C, zu bringen.

Das Material liegt nun innerhalb der Fehlergrenzen wieder im unverstreckten Ausgangszustand vor, und es wäre die Frage, wie weitgehend diese Rückführung tatsächlich als reversibel angesehen werden kann.

Nachträglich zugefügt: Das wäre also das, was Herr *Rehage* am Schluß seiner vorletzten Bemerkung etwa ebenfalls vorschlägt.

R. Haase (Aachen):

Wenn das ginge, daß Sie von demselben Anfangszustand zu demselben Endzustand gelangen bzw. vom Endzustand auf den Ausgangszustand auf reversiblem Weg gelangen, dann hätten Sie natürlich das Analogon zu einer EMK-Messung, etwa wie im Falle einer chemischen Reaktion. Aber ich weiß nicht, ob es erstens prinzipiell geht,und zweitens, ob es praktisch geht, d. h. inwieweit Sie wirklich sicher sind, daß Sie reversibel vom *selben* Endzustand zum *selben* Anfangszustand kommen.

F. H. Müller (Marburg/L.):

Das ist wahr. Man kann nicht sicher sein, im Gegenteil. Wir glauben sogar nicht mehr, daß es so einfach geht,und meinen, es gibt für den Ablauf wesentliche Abweichungen davon.

Im ersten Beginn unserer Untersuchungen über Kaltverstreckung überhaupt (1953) haben wir den Prozeß des Zusammenschrumpfens auf Grundlage der statistisch-thermodynamischen Theorie der Kautschuk-

elastizität abzuschätzen gesucht. D. h. ja, die mechanische Arbeit beim Schrumpfen sollte gleich der während der Entlastung zuzuführenden Wärme für einen isothermen Ablauf sein. Inzwischen aber wissen wir aus sehr eingehenden Untersuchungen, daß dieses ideale Kautschukverhalten wahrscheinlich nie echt realisiert ist. Die Bedingung der Theorie $\Delta U = 0$ ist in der Praxis nie streng für differentielle Dehnungsschritte zutreffend[1]). Sie ist größenordnungsmäßig um 30–50% falsch. Man muß also bei allen Schritten die obige Messung von Arbeit *und* Wärme gleichzeitig durchführen und hätte dann sämtliche notwendige Daten. Ob allerdings dieses ausreichend exakt zu gestalten ist, ist eine zweite Frage, denn es handelt sich immer um Beträge von Bruchteilen einer kleinen Kalorie. Und außerdem dürfte es dann nichts Neues bringen. Leider verhindert das Nichtzutreffen der statistischen Theorie den leichter gangbaren Weg, nämlich den, daß man die Probe, statt sie überhaupt einzuspannen, im Laufe der Erwärmung „frei schrumpfen" läßt. Diese freie Schrumpfung meinte vorher Herr *Engelter*.

Es ist ja so: gilt $\Delta U = 0$, dann brauche ich nur das Q oder nur die mechanische Arbeit beim Schrumpfen der Probe zu messen. Eine verstreckte Probe trägt durch die statistische Orientierung der Ketten eine eingefrorene innere Spannung in sich. Erreicht man die Nähe der Einfriertemperatur, so wird diese Spannung beim Schrumpfen abgebaut, und zwar langsam. Da keine Arbeitsleistung nach außen entnommen wird (und weil die Differenzen in der Oberflächenenergie wie auch die Beschleunigungsarbeit sicher vernachlässigt werden können), wird dabei exakt so viel Reibungswärme während des Schrumpfens erzeugt, daß die Probe ohne Zu- oder Abführung von Wärme auf gleicher Temperatur bleibt. So müßte man nach außen hin nichts merken.

Statt dessen ergibt sich, wie die Wärmeinhaltskurven zeigen, doch stets ein Effekt. Und das heißt, die Annahme $\Delta U = 0$ ist falsch und man muß sowohl die Wärme wie die Arbeitsumsetzung während der Schrumpfung messen.

Nun liegt aber außerdem vor Erreichen des Ausgangspunktes zu diesem Schrumpfvorgang, nämlich während des Aufheizens bis 100° im eingespannten Zustand, noch *ein unvermeidbarer anderer Effekt* vor: der in der Probe anfänglich eingefrorene Zustand, die anfängliche Ordnung, bleibt nicht exakt bestehen. Sie „stellt sich nach", d. h. die mechanische Spannung, die die Probe auf die Einspannung ausübt, ändert sich während des Temperaturanstiegs. Die Spannung ist relaxiert. (Bei freier Schrumpfung ist diese Relaxation mit der Schrumpfung vermengt.)

Das ist vielleicht ein nicht sehr großer, aber jedenfalls ein irreversibler Vorgang, der wieder prinzipiell unsicher werden läßt, ob eine reversible Rückführung aus dem kaltverstreckten Zustand in den Anfangszustand der Probe möglich ist.

Und es ist im übrigen gerade wohl der interessante Teilbetrag, um den die Zustandsgrößen eben für die hier zur Debatte stehenden Zustände soweit sie überhaupt als definierbar angesehen werden dürfen, für kaltverstreckt und warmverstreckt, sich unterscheiden. (Warmverstreckt heißt oberhalb der Einfriertemperatur verstreckt und dann eingefroren.)

Damit scheint mir der Vorschlag von Herrn *Rehage* wohl als Näherung anwendbar. Aber die Feinheiten erlaubt er nicht zu ermitteln. Die Nullpunktsentropien für kalt- und warmverstrecktes Material bei gleicher mittlerer Orientierung sind offensichtlich verschieden.

[1]) Es sei denn zufällig, durch Überlagerung mit Dehnungskristallisation.

F. Schwarzl (Delft):

Ich glaube, prinzipiell kann ein Schluß auch auf die Entropieänderung nur dann gehen, wenn der verstreckte Zustand ein Gleichgewichtszustand ist. Ein reversibler Weg verbindet stets nur Gleichgewichtszustände miteinander.

R. Haase (Aachen):

Ein Gleichgewichtszustand ist nicht nötig, der Zustand muß definiert sein. Sie können auch bei einer eingefrorenen chemischen Reaktion von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen zweiten Nichtgleichgewichtszustand auf reversiblem Weg gelangen.

F. Schwarzl (Delft):

Dann kann ich aber nichts aussagen. Ich muß mindestens zu einem Gleichgewichtszustand kommen, um etwas über die Zustandsgrößen aussagen zu können.

R. Haase (Aachen):

Nein, das ist nicht nötig. Es ist nur nötig, daß der Zustand reproduzierbar ist, daß die Abweichung vom Gleichgewicht, vom inneren Gleichgewicht, durch bestimmte Parameter explizit beschreibbar ist.

G. Rehage (Aachen):

Was kann man aussagen, wenn man $\int_0^T \frac{c_p}{T} dT$ diskutiert? Verschwindet die Entropie am absoluten Nullpunkt gemäß dem *Nernst*schen Wärmesatz? Ist am absoluten Nullpunkt die Entropie unabhängig von der Verformung?

R. Haase (Achen):

Wenn wir nur zwei Variable haben, etwa die Kraft und die Temperatur (das entspräche sonst P und T), dann wird die Thermodynamik dieses Systems trivial. Dann wird sie die eines Einstoffsystems, und ich brauche überhaupt keine zweite Messung. Für die Experimente hier sind jedoch die zugrundeliegenden Relaxationsprozesse, die die Abweichungen vom inneren Gleichgewicht geben, die maßgebenden Prozesse, die uns interessieren, d. h. mit anderen Worten, wir müssen hier die Tatsache berücksichtigen, daß der Zustand nicht beschreibbar ist durch zwei Variable T und K (oder T und l). Und das können wir nur, indem wir die Variablen ξ_r = Reaktionslaufzahl der r-ten inneren Umwandlung einführen. Woher wollen Sie nun wissen, daß für diese unbekannten „chemischen Reaktionen" der *Nernst*sche Wärmesatz gilt? Im Gegenteil, ich würde sogar sagen, daß der *Nernst*sche Wärmesatz in diesem Falle überhaupt nicht gelten kann, weil es das klassische Beispiel einer Reaktion ist, bei der ein eingefrorener Zustand aufgehoben wird. Also insofern bedarf es noch sehr genauer Überlegungen hinsichtlich der Integrationskonstanten.

G. Rehage (Aachen) [mit 1 Abbildung]:

Nachträglich:

Näherungsweise kann man vielleicht durch folgende Betrachtung zu Aussagen über ΔS kommen. Das Kraft-Dehnungs-Diagramm habe, wie vorher gezeigt wurde, schematisch folgende Gestalt (siehe Abb. 1):

Wir zerlegen den gesamten Prozeß von 1 nach 4 in 3 Teile. An den Punkten 2, 3 und 4 soll die Temperatur gleich der Ausgangstemperatur sein. Zwischen diesen Punkten können Temperaturänderungen auftreten. Das bedeutet: der Prozeß verläuft isotherm, solange man nur Zustandsänderungen und nicht den zeitlichen Ab-

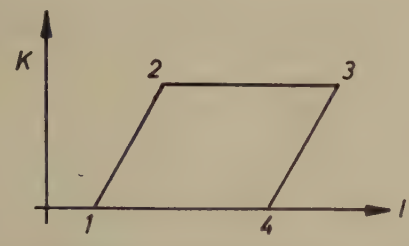


Abb. 1. Schematische Darstellung des Kraft-Dehnungs-Diagrammes (K = Kraft, l = Länge)

lauf betrachtet. Von 1 nach 2 ist die Dehnung praktisch reversibel. Es gilt:

$$1 \to 2: \quad \Delta U_{1,2} = \int_1^2 K dl + Q_{1,2\,\mathrm{rev}}$$

$$T \cdot \Delta S_{1,2} = \Delta U_{1,2} - \int_1^2 K dl = Q_{1,2\,\mathrm{rev}}$$

Von 2 bis 3 findet irreversibles Fließen statt. Wir nehmen an, daß während der Dauer des Experimentes alle Relaxationsvorgänge abklingen. Dann handelt es sich um einen reinen Fließvorgang, der natürlich nur oberhalb der Einfrier- oder Schmelztemperatur denkbar ist. Bei einem solchen Vorgang ändert sich aber der Zustand des Systems nicht, d. h. es ist:

$$\Delta U_{2,3} = T \cdot \Delta S_{2,3} = 0.$$

Daß diese Betrachtung richtig ist, ersieht man aus folgenden Beispielen:

1. Beim isothermen Rühren einer Flüssigkeit wird Arbeit gegen „Reibungskräfte" geleistet. Die Flüssigkeit fließt. Jedoch ändert sich der Zustand des Systems nicht. Zwei Variable, z. B. Druck und Temperatur, die sich ja während des Fließvorgangs nicht ändern, genügen zur Beschreibung des Systems.

2. Eine Flüssigkeit, die isotherm von einem Behälter in einen anderen fließt, verliert makroskopische potentielle Energie und gewinnt makroskopische kinetische Energie. Außerdem wird bei isothermer Prozeßführung Wärme an die Umgebung abgegeben. Jedoch ändern sich Innere Energie und Entropie nicht, da Druck und Temperatur, die den inneren Zustand des Systems beschreiben, ungeändert bleiben.

Was hier für „normale" Flüssigkeiten ausgesagt worden ist, muß natürlich auch für hochmolekulare Stoffe im „Flüssigkeitsbereich", d. h. oberhalb der Einfrier- oder Schmelztemperatur gelten, wenn es sich wirklich um reines Fließen ohne elastische Anteile handelt. Die Länge l ist bei dem reinen Fließvorgang keine Zustandsvariable mehr.

Aus $\Delta U_{2,3} = 0$ ergibt sich:

$$K(l_3 - l_2) = -Q > 0.$$

D. h. die gesamte am System geleistete Arbeit wird als Wärme vom System an die Umgebung abgegeben.

Für den hier interessierenden Prozeß $1 \to 3$ gilt nun:

$$\Delta U_{1,3} = \int_1^2 K dl + Q_{1,2}$$

$$T \cdot \Delta S_{1,3} = Q_{1,2}.$$

Bei vollkommener Reversibilität muß der Prozeß $3 \to 4$ den Prozeß $1 \to 2$ kompensieren. Es ist also:

$$\Delta U_{3,4} = -\Delta U_{1,2}$$
$$\Delta S_{3,4} = -\Delta S_{1,2}.$$

Im Zustand 4 liegt das System demnach wieder im Ausgangszustand vor.

Natürlich ist die Abtrennung in rein elastische und rein viskose Anteile, die zeitlich aufeinander folgen, eine Idealisierung. In Wirklichkeit überlagern sich beide Vorgänge. Betrachtet man die gemessenen Kraft-Dehnungs-Diagramme, so kann man jedoch die Überzeugung gewinnen, daß die Näherung erlaubt ist. Vielleicht lassen sich in dieser Weise die Entropieänderungen abschätzen für den Fall, daß alle Relaxationsvorgänge bei Beendigung des Versuches abgeklungen sind.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Nachträglich:

Im Falle rein plastischer Verformung (z. B. Ton) bin ich einverstanden.

Es ist ja aber eben so, daß das Material sich von 3 nach 4 verändert hat (es ist orientiert worden). Und das zeigt sich auch darin – wie schon oben ausgeführt –, daß der Vorgang $3 \to 4$ anders als $1 \to 2$ ist. Bei Belastung wird von $1 \to 2$ Wärme aufgenommen. Bei Entlastung wird von $3 \to 4$ ebenfalls Wärme aufgenommen statt abgegeben. D. h. bei Belastung von $3 \to 4$ (also reversibel) würde Wärme abgegeben.

Unabhängig davon aber sollte man doch nochmals auf Grund dieser Ausführungen von Herrn *Rehage* und im Anschluß an die Bemerkungen von Herrn *Schwarzl* prüfen, ob eben nicht doch tatsächlich das Gesuchte aus dem Gesamtkreisprozeß von Beginn der Belastung bis zum am Ende vorliegenden und entlasteten, aber nun verstreckten Material erhältlich ist.

Man bilde die Dehnung über $1 \to 4$ und ziehe die von $2 \to 3$ ab. Vielleicht ist das die reversible Wärme Q_{rev} und $\Delta S = Q_{\mathrm{rev}}/T$. Noch aber bin ich nicht sicher.

Der Zustand von Kaltverstreckten zu Warmverstreckten wäre dann deshalb unterschiedlich, weil nicht alle Relaxationsprozesse voll abgelaufen sind.

Und die technische Thermofixierung an kaltverstrecktem Material würde dann im Relaxieren von gewissen Teilprozessen bestehen, wie man es ja eigentlich immer schon auffaßt. –

Vielleicht sollte man sich fragen, ob es sinnvoll ist, diese Diskussion aufzuzeichnen. Mir scheint es immerhin wesentlich, daß durch sie nochmals in *gemeinsamen* Überlegungen eine Sachlage bestätigt wird, die sich als Ergebnis unserer bisherigen Arbeiten mit dem Verstreckungskalorimeter schon abzeichnete.

Man kann mit Hilfe des 1. Hauptsatzes einwandfrei auf die Änderungen der Inneren Energie bzw. der Enthalpie eines Materials bei einer Verformung schließen. Ein ebenso sicherer Schluß auf zwangsweise gleichzeitig vorhandene Änderung der Entropie ist jedoch nicht möglich, offenbar grundsätzlich nicht, vielleicht unter gewissen Voraussetzungen und in speziellen Fällen in einer gewissen Näherung. Das liegt daran, daß ein reversibler Übergang vom End- in den Anfangszustand oder umgekehrt nicht realisiert werden kann. Und nur ein solcher erlaubt die Anwendung des 2. Hauptsatzes.

Eingefrorene Zustände, partiell-kristallin oder amorph, besitzen offenbar keine definierte Nullpunktsentropie. Sie hängt von der Vorgeschichte ab und führt zu den schon immer bekannten Schwierigkeiten für eine thermodynamische Behandlung von Gläsern. Beim Aufheizen jedoch ist zum Erreichen der Schmelze, die mit gleichen Zustandsgrößen sowohl aus verformtem wie aus unverformtem Material entsteht oder die auch durch Auflösen von verformtem oder unverformtem Material zu einer Lösung im thermodynamischen Gleichgewicht erreichbar ist, laufen zwischendurch notwendigerweise immer irreversible Prozesse ab, abhängig von Geschwindigkeit, Temperatur usw., d. h. abhängig vom Weg. So kann auch von einer Schmelze nach tie-

feren Temperaturen wahrscheinlich kein exakter Schluß gezogen werden.

Diese Unmöglichkeit ist offensichtlich zwangsweise mit dem Begriff „eingefrorene Zustände" verkoppelt und beinhaltet letzten Endes, daß durch Einfrieren jeder thermodynamische Ungleichgewichtszustand für eine kürzere oder längere Zeit stabilisiert werden kann. Damit verlieren die thermodynamischen Zustandsfunktionen ihre Eigenschaft, als Potentiale vom Weg, auf dem ein Zustand erreicht werden kann, unabhängig zu sein, sie verlieren die Eigenschaft, daß einer bestimmten Inneren Energie nur eine bestimmte Größe der Entropie zugehört. Dies wäre an sich verständlich.

Nicht ohne weiteres verständlich bleibt mir jedoch die Tatsache, daß der vorhandene Entropiewert, seine Abweichung vom Gleichgewichtswert, nicht mit irgendeinem Experiment feststellbar sein soll, und es bleibt immer noch offen, ob diese Tatsache nur daran liegt, daß wir z. B. keinen geeigneten Weg zur Bestimmung kennen, oder daran, daß der Begriff Entropie als solcher seinen Sinn verliert. Entropie ist eine Größe, die mit der Ordnung verbunden ist, mit den Anordnungsmöglichkeiten der Teilchen in einem „Kollektiv". Hat sie nun nur Sinn, wenn man die wahrscheinlichsten Werte diskutiert, oder auch, wenn Werte in der Nachbarschaft zu diskutieren sind. Es ist wohl dasselbe wie die Definierbarkeit und Anwendungsmöglichkeit des Begriffes Freie Energie außerhalb des Gleichgewichtszustandes in der Theorie der irreversiblen Prozesse. Leider ist es so, daß für das Gebiet der Hochpolymeren eine sinnvolle Ergänzung und Erweiterung der Begriffe zur Beschreibung thermodynamischer Ungleichgewichtszustände offensichtlich erforderlich ist und daß mindestens vorläufiig noch einer quantitativen Fassung hierdurch in vielen Fällen Schwierigkeiten entgegenstehen.

G. Rehage (Aachen):

In dem Vortrag von Herrn *Dole* kam zum Ausdruck, daß bei verstreckten amorphen Substanzen ΔU verschwindet. Die Orientierung bringt also keinen Beitrag zur Inneren Energie. Die gesamte in das System gesteckte Verformungsarbeit wird als Wärme vom System an die Umgebung abgegeben.

Ad. Engelter (Marburg/Lahn):

Das stimmt aber nach unseren Messungen nicht, z. B. nicht für Polyvinylchlorid. Wir haben eine Erhöhung der Inneren Energie bzw. Enthalpie gemessen, wenn auch eine an sich kleine.

R. Haase (Aachen):

Es ist vielleicht in gewissen Materialien der Fall?

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

In praktisch allen Fällen von bleibender Verformung ändert sich H um 20–40% der aufgewendeten Verformungsarbeit. Das ist in cal/g wenig, aber beträchtlich als Bruchteil der mechanischen Arbeitsleistung.

Herr *Dole* muß seine Werte gewinnen als Differenz von zwei großen Zahlen. Das ist stets etwas heikel. Ob vielleicht eine direkte Messung der Differenz, wie sie bei unserer Methode erfolgt, günstiger ist oder ob man deshalb bei uns leichter noch etwas sehen kann, was Sie, Herr *Dole*, vielleicht nicht ganz so sicher finden? Ich weiß nicht, was sich gemäß Ihrer Meßgenauigkeit ergibt.

M. Dole (Evanstone/Illinois):

ΔH from — 20 to 110° for quenched material shows the value 99,4 cal/g and the drawn: 97,6. Thus there is a difference of about 1 cal. I think that the cause in the change of H is the difference in the cristallinity.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Wir bekommen eine Erhöhung der Enthalpie, und wenn es Kristallinitätszunahme wäre, was man immer vermutete, müßten wir das Umgekehrte finden. Wir bekommen zu wenig Wärme heraus im Vergleich zur gemessenen mechanischen Arbeit. Das war das, was uns am meisten wunderte. Wir nehmen deshalb an, daß bei einem solchen Prozeß einer Kaltverformung stets eine sehr starke Störung oder ein Zerreißen von irgendwelchen zwischenmolekularen Bindungen stattfinden muß und damit primär eine Erhöhung von H, was wir auch finden.

M. Dole (Evanston):

Measuring from the absolute zero, the drawn material would have the higher entropy, the granular less and the annealed still less. The cristallinity is less, the higher the entropy content.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

That's alright, that is consistent with our measurements.

Nachträglich:

Es sei deutlichkeitshalber nochmals herausgestellt:

1. Die Kaltverstreckung verursacht eine, wenn auch im Kalorienmaß geringfügige Änderung der Enthalpie entsprechend einem merklichen Bruchteil der Verformungsarbeit.

2. Es tritt nicht – wie allgemein erwartet – verbesserte Kristallinität ein, sondern im allgemeinen eine Verschlechterung (das kann eine sogenannte Fixierung im Anschluß an die Verstreckung oder auch eine längere Lagerungszeit wieder verändern). Die Kristallinitätsänderungen, auch die Verschlechterung, ist im übrigen mit Röntgenmethoden kaum nachweisbar, jedenfalls nicht sicher. Diese Methodik ist hierzu zu unempfindlich.

Ich erwähne dies nochmals, weil es so allen anschaulichen Vorstellungen widerspricht, gemäß denen man einfach annimmt, man verstreckt, und die auffällige Änderung der Eigenschaften beruht simplerweise auf Folgen der Änderung der Kristallinität.

A. Keller (Bristol) [mit 1 Abbildung]:

Ich möchte noch eine Bemerkung über die Kaltverstreckung hinzufügen:

Es gibt ein ganz allgemeines Prinzip, das *„Considère* Prinzip", für das Auftreten von Einschnürungen bei Festkörpern, das augenscheinlich nicht allgemein genügend bekannt ist. Jedenfalls habe ich es noch nie in Verbindung mit Verstreckungsvorgängen von Hochpolymeren zitiert gesehen. Vielleicht wird es von Nutzen sein, wenn ich es kurz beschreibe. Nach diesem Prinzip ist die Einschnürung eine Folge allein des Schubspannung-Dehnungsdiagramms.

Abb. 1 zeigt ein hypothetisches Schubspannung-Dehnungsdiagramm. Auf der Ordinate ist die *wahre* Schubspannung σ aufgetragen. Dies ist die Schubkraft (P) dividiert mit dem Querschnitt (A), den der Körper in dem gegebenen Stadium der Dehnung besitzt, also $\sigma = P/A$. Die Abszisse gibt die relative Verlängerung (l_0 = Ausgangslänge, l = die Länge bei einer gegebenen Dehnung). Wir ziehen eine Tangente zu der Kurve vom Punkt — 1,0. Nun besagt das *Considère Prinzip*[1]), daß

[1]) *Considère, A.*, Ann. ponts chaussées **6**, 9 (1885), zit. von *Orowan, E.*, Rep. Progr. Phys. **12**, 185 (1948/49).

bei Existenz einer solchen Tangente eine Einschnürung an der Stelle der Schubspannung-Dehnungskurve erfolgen muß, bei der die Tangente die Kurve berührt, falls die Verlängerung ohne Volumenänderung erfolgt.

Dies kann man leicht einsehen. Die Schubkraft ist $P = A\sigma = \sigma V/l = \text{konst.}$ σ/l ($V \equiv$ Volumen $= Al$). Dies besagt, daß eine weitere Verlängerung solange mehr Kraft erfordert, als σ/l ansteigt. σ/l ist aber proportional der Tangente der Geraden, die den Punkt — 1,0 mit der Kurve verbindet. Falls die Kurve so verläuft, daß die Sekante zur Tangente wird, wird bei weiterer Verlängerung σ/l also die Kraft geringer. Die

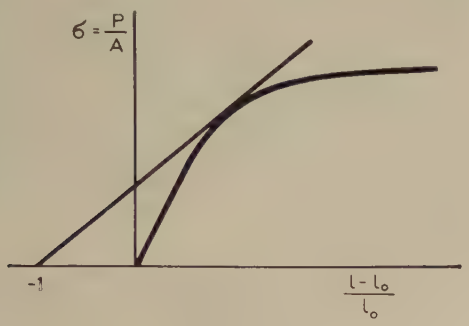


Abb. 1. Vgl. Text

hierzu gehörige Kraft σ/l stellt also die maximal mögliche Schubkraft dar. Eine weitere Verlängerung erfolgt nur mit fallender Kraft. Wenn sich jetzt der Körper an einer gewissen Stelle zufällig etwas stärker verlängert als in der Umgebung, wird die weitere Verlängerung an diesem Ort leichter erfolgen als anderswo. Deshalb wird der Zustand instabil, und der Körper schnürt sich an dieser Stelle ein.

Dieses Prinzip ist ganz allgemein und ist gültig für alle Feststoffe. Spezielle stoffliche Eigenschaften, strukturelle Vorgänge, Temperatureffekte haben nur soweit einen Einfluß, als sie die Form der Schubspannung-Dehnungskurve bestimmen. Von der Existenz einer Einschnürung kann man auf solche Effekte, also auch auf Temperaturerhöhungen, noch nicht schließen.

Ad. Engelter (Marburg/Lahn):

Das Auftreten mehrerer Einschnürungen und damit verbunden eine ruckartige Verstreckung wurde von uns bei Hochpolymeren zeitweilig beobachtet.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Da diese Überlegungen völlig allgemein sind, müssen sie ja mit unseren Beobachtungen zusammenpassen. Bei Entstehung der Einschnürung beobachtet man stets einen Rückgang der erreichten Spannung. Es ist aber nicht nur aus den kalorimetrischen Messungen, sondern unmittelbar aus Temperaturmessungen an der Fließzone während der Verstreckung sowie an anderen Erscheinungen, wie z. B. dem Initiieren einer Fließzone an einer bestimmten Stelle durch örtliche Wärmezufuhr oder des Festhaltens der Zone bei stationärer Verstreckung an einer bestimmten Stelle, die Folgerung absolut sichergestellt, daß ein Wärmeeffekt bei der Kaltverstreckung der Hochpolymeren mitspielt.

R. Haase (Aachen):

Es handelt sich doch einfach um eine graphische Konstruktion für die Stelle, an der das *Hooke*sche Gesetz aufhört.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

So einfach ist das nicht, die Spannungs-Dehnungs-Kurve kann ja komplizierter, auch *S*-förmig sein, und das *Hooke*sche Gesetz hört schon bei der ersten Abweichung vom geradlinigen Anfangsverlauf auf.

Die von Herrn *Keller* überbrachten Überlegungen stellen wohl die bisherige Erklärung dafür dar, daß fast jedes Material vor dem Reißen sich einschnürt. Bei einer Kaltverstreckung aber wird mehr verlangt. Das hinter der Einschnürung sich verstreckende Material muß sich nach einer gewissen Verstreckung wieder so weit verfestigen, daß es diejenige Zugkraft aushält, die erforderlich ist, um die Einschnürung weiterlaufen zu lassen. Die alten Bilder sind vielleicht doch zu einfach, und das so besonders auffällige Phänomen der Kaltverstreckung mit Einschnürung ist ja auch erst mit der Entdeckung der Polyamide (1930) in die Diskussion gekommen. Vielleicht kann man mit den alten einfachen Überlegungen über den Beginn einer Einschnürung noch etwas schließen. Über den Ablauf nach Bildung der Fließzone bis zum maximal ausverstreckten Zustand aber geben diese Überlegungen wohl kaum Aufklärung.

A. Keller (Bristol) [mit 1 Abbildung]:

Nachträglich:

Ich möchte noch zu dem von Herrn *Müller* Gesagten drei weitere Bemerkungen machen. Erstens möchte ich zeigen, daß auch das Weiterlaufen der Einschnürung auf Grund des „*Considère* Prinzips" diskutiert werden kann. Zweitens möchte ich bemerkeu, daß diese Erscheinung nicht auf Polymere beschränkt ist. Drittens möchte ich den Effekt von Temperaturänderungen diskutieren.

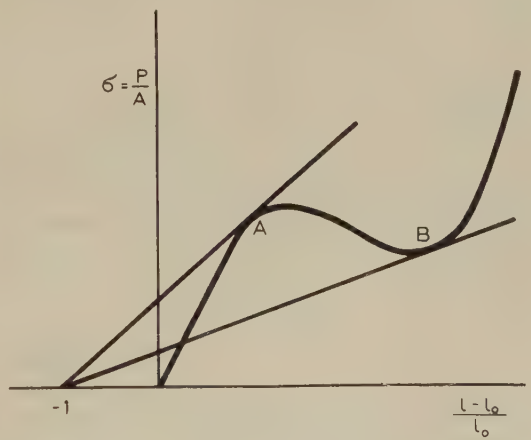


Abb. 1. Vgl. Text

Betrachten wir ein Schubspannung-Dehnungsdiagramm wie in Abb. 2. Am Punkt A wird eine Einschnürung erfolgen nach dem „*Considère* Prinzip". Der Körper wird sich aber nicht unbeschränkt an dieser Stelle verjüngen, denn sobald der Punkt B erreicht ist, wird die Gerade, welche den Punkt — 1,0 mit der Kurve verbindet, wieder zu einer Tangente. Anschließend steigt σ/l wieder an; eine weitere Verlängerung erfordert also steigende Kraft, d. h. der Körper verfestigt sich an der Stelle der Einschnürung. Die Einschnürung selbst läuft dann durch den ganzen Körper. Die Strecke AB kann nicht direkt verfolgt werden. Was im

allgemeinen beobachtet wird, ist eine horizontale Gerade, die einen Punkt etwas unter A mit B verbindet.

Solche Einschnürungserscheinungen waren unter gewissen Umständen bei Metallen schon vor den Untersuchungen an Hochpolymeren bekannt. Der klassische Fall ist gewöhnlicher Stahl (mild steel). Freilich sagt die *Considère*-Betrachtung nichts darüber, warum die Schubspannung-Dehnungskurve einen gewissen Verlauf hat. Beim Stahl z. B. hängt es mit der Beweglichkeit der Versetzungen und der Diffusion der Kohlenstoffatome zusammen. In anderen Systemen gibt es andere spezifische Gründe, zu welchen auch Temperatureffekte beitragen können. Im Prinzip aber ist eine Temperaturerhöhung nicht unbedingt notwendig. Die Kurven, die ich hier und in meiner vorherigen Bemerkung diskutiert habe, können sowohl Isothermen als Adiabaten sein.

Den Effekt der Temperaturerhöhung kann man am besten in zwei Hauptklassen einteilen. 1. Die Form der Schubspannung-Dehnungsisotherme bei einer gewissen Temperatur bedingt eine Einschnürung nach dem *Considère*-Prinzip; in diesem Fall wird eine Temperaturerhöhung beim adiabatischen Verlauf der Dehnung den Einschnürungspunkt im Diagramm gegen größere Verlängerungen und kleinere Schubspannungen verschieben, die Einschnürung selbst ist aber nicht dadurch bedingt. 2. Die Isotherme befriedigt das *Considère*-Prinzip nicht, also bei isothermer Verlängerung würden wir keine Einschnürung erwarten: Es kann aber vorkommen, daß sich durch eine Temperaturerhöhung die Verhältnisse so ändern, daß die adiabatische Kurve eine Einschnürung nach dem *Considère*-Prinzip gestattet. Nur in diesem Fall ist die Einschnürung unmittelbar eine Folge der Temperaturänderung.

Abschließend möchte ich noch betonen, daß in allen diesen Betrachtungen die wahre Schubspannung maßgebend ist und nicht die gemessene Belastung-Dehnungskurve oder die auf den Anfangsquerschnitt bezogene Schubspannung.

F. H. Müller (Marburg/Lahn):

Nachträglich:

Ich glaube, daß man mit der Anwendung des *Considère*prinzipes einen Vorgang wie die Verstreckung mit Fließzonen zwar formal beschreiben, aber nicht erklären kann. Es ist auch bekannt, daß schon die Umrechnung der experimentell gewinnbaren Kraftdehnungsdiagramme in Spannungsdehnungsdiagramme, bezogen auf den wahren Querschnitt, nicht über den Tangentenpunkt hinaus gelingt. Die Kurve in obiger Abb. 2 ist also teilweise grundsätzlich nicht experimentell verifizierbar. Man kann sie natürlich „geeignet" durchziehen.

Nach Auftreten der Einschnürung liegt zweierlei Material vor, mit verschiedenen Materialkonstanten und weiter in der Art, daß sich im Laufe der Verstreckung immer mehr Material mit den neuen Eigenschaften in solches mit den anderen umsetzt. In dieser Diskussion ging es im wesentlichen um die Gewinnung von Zustandsgrößen für diese beiden Materialarten und um deren Unterschiede, nicht um Diskussion des Ablaufes des Vorganges.

Wenn man die Entstehung der Einschnürung und ihr Weiterlaufen diskutieren will, muß man den Vorgang selbst betrachten. Die Erscheinung der Verstreckung mit Fließzone scheint mir gewisse nicht ganz oberflächliche Parallelen zum Umschlag einer Strömung von laminar in turbulent zu haben. Dort hat man als charakteristisch die kritische *Reynolds*sche Zahl aus Viskosität, Dichte, Strömungsgeschwindigkeit und einer charakteristischen Länge gebildet. Bei der Verstreckung mit Fließzone könnte der Tangentenpunkt etwas ähnliches darstellen.

Man betrachtet jedoch mit der Formulierung der Widerstandsgesetze als Ähnlichkeitsgesetze und der *Reynolds*schen Kennziffer das Eintreten der Turbulenz auch noch nicht als geklärt. Man möchte ja schließlich verstehen, warum unter gewissen Umständen die turbulente, unter anderen Bedingungen die laminare Strömung eintritt.

Es ist nun weiter eine experimentelle Erfahrungssache, daß die Verstreckung mit Fließzone sich auch erst bei Überschreitung einer gewissen Verformungsgeschwindigkeit ausbildet[1]. Ich habe versucht, dies zu erklären, und zwar auf Grund einfacher und allgemein gültiger Prinzipien[2]. Ob es schon die zutreffende Erklärung ist, mag dahin gestellt sein. Aber *mit dem Considèreprinzip allein* kann *das Problem jedenfalls noch nicht* als befriedigend *beantwortet* angesehen werden. Es ist dies allenfalls ein erster Schritt.

[1]) *K. Jäckel*, Kolloid-Z. **157**, 130 (1954).

[2]) Ausführlich vorgetragen: Aachener Kunststoffkolloquium 1955 und Arbeitssitzung Ausschuß Rheologie im VDI, 2. III. 1956 Braunschweig; kurz angedeutet: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **22**, 66 (1957).

6.

Aus dem Physikalischen Univ.-Institut Leipzig

Schlüsse auf Zustandsänderungen von Hochpolymeren aus Kerninduktionsuntersuchungen

Von A. Lösche

Mit 26 Abbildungen in 36 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 14. Februar 1958)

Einleitung

Im Jahre 1946 wurden erstmalig von zwei Forschergruppen um *Bloch* (1) und *Purcell* (2) Übergänge zwischen den Energieniveaus von magnetischen Kerndipolmomenten in einem äußeren Magnetfeld mit Hilfe rein hochfrequenztechnischer Methoden in kompakter Materie (Flüssigkeiten und Festkörper) beobachtet; wir bezeichnen diese Verfahren zusammenfassend nach *Bloch* mit Kerninduktion (paramagnetische Kernresonanzabsorption umfaßt nur einen Teil der Erscheinungen). Während in den ersten Jahren das Schwergewicht auf den Untersuchungen der

technischen und theoretischen Grundlagen lag, verschiebt sich dieses etwa seit 1950 immer mehr nach der Seite der Anwendungen auf physikalische, chemische oder auch technische Probleme; damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß heute alle grundlegenden Fragen restlos geklärt wären. Aus dem Spezialgebiet ist damit eine Methode geworden, die in zunehmendem Maße auch zu Untersuchungen an Hochpolymeren verwendet wird.

Ehe wir auf Einzelarbeiten eingehen, müssen wir zunächst die Aussagemöglichkeiten der Kerninduktionsmethode prüfen. Hierzu geben wir einen Überblick über die theoretische Behandlung der Signalformen. Wir beschränken uns dabei auf die Erscheinungen, welche unmittelbar bei Hochpolymeren eine Rolle spielen, lassen also z. B. Spin-Echo-Verfahren außer acht. Bezüglich vollständigerer Behandlungen sei auf die zusammenfassenden Darstellungen [z. B. (3, 4, 5)] verwiesen.

I. Grundlagen für die Anwendung der Kerninduktionsmethode auf Hochpolymere

1. Der Resonanzeffekt und allgemeine Grundlagen

Zwei Tatsachen ermöglichen die Durchführung von Kerninduktionsexperimenten, die diskreten Energiewerte

$$W_m = -\vec{\mu}_I \cdot \mathfrak{H} = -\mu_I \cdot H \cdot \frac{m}{I}, \qquad [1]$$

die ein Kerndipol $\vec{\mu}_I$ in einem äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}$ (m = magnetische Quantenzahl, I = Kernspin) annimmt, und die Wechselwirkung zwischen den Kernmomenten untereinander bzw. zwischen den Kernmomenten und den anderen Freiheitsgraden der Atome und Moleküle der makroskopischen Probe, die wir kurz als Gitter[1]) bezeichnen; dabei ist vorauszusetzen, daß letztere klein gegenüber [1] ist, so daß die Energieniveaus nicht vollständig verschmiert sind.

Die Gleichung [1] führt sofort zur Resonanzbedingung, wenn wir Übergänge zwischen den äquidistanten Niveaus ($\Delta m = \pm 1$) durch Wechselwirkung mit Strahlungsquanten $\hbar \cdot \nu_0 = \hbar \cdot \omega_0$ induzieren. Dann folgt

$$\omega_0 = \frac{\mu_I}{I \cdot \hbar} \cdot H = \gamma \cdot H, \qquad [2]$$

wobei

$$\gamma = \frac{\mu_I}{I \cdot \hbar}, \qquad [3]$$

[1]) Man spricht in diesem Zusammenhang auch bei Gasen oder Flüssigkeiten von einem Gitter; der Begriff ist hier nicht an eine bestimmte Anordnung von Atomen oder Molekülen geknüpft wie etwa in der Kristallphysik.

das gyromagnetische Verhältnis, das Verhältnis von magnetischem Moment zu Korndrehimpuls angibt.

Derartige Übergänge lassen sich nur dann in einer makroskopischen Probe mit hochfrequenztechnischen Mitteln nachweisen, wenn in der Zeiteinheit mehr Kernspins in den energetisch höheren Zustand (antiparallel zum Magnetfeld) umgeklappt werden als umgekehrt; dadurch wird dem Hochfrequenzsystem Energie entzogen, d. h. etwa die Güte des Schwingkreises, in dessen Spule sich die Probesubstanz befindet, nimmt ab. Dies setzt voraus, daß zu Beginn der HF-Einstrahlung mehr Kernmomente parallel zum Feld gerichtet sind und daß die Spins aus den energetisch höheren Zuständen unter Energieabgabe an das Gitter (gewissermaßen strahlungslose Übergänge) wieder zurückklappen können, um die anfängliche Gleichgewichtsverteilung wieder herzustellen. Letztere ist erfahrungsgemäß durch eine *Boltzmann*-Verteilung

$$N_m \sim e^{\frac{m \cdot \mu_I \cdot H}{I k T}} \qquad [4]$$

gegeben, die bekanntlich zur paramagnetischen Kernsuszeptibilität[2])

$$\chi_I = N \cdot \frac{\mu_I^2 \cdot I(I+1)}{I^2 \cdot 3\, kT} \qquad [5]$$

führt (N = Anzahl der Kerne im cm³, k = *Boltzmann*-Konstante, T = absolute Temperatur). Letztere ergibt im Magnetfeld die Magnetisierung[3])

$$M_0 = \chi_I \cdot H. \qquad [6]$$

Die Einstellung der Gleichgewichtsverteilung vor, während und nach der hochfrequenten Störung setzt eine Wechselwirkung der Kernspins mit dem Gitter voraus. Wir charakterisieren diesen Effekt durch die Zeitkonstante T_1

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \qquad [7]$$

(wir legen das als groß anzusehende konstante Magnetfeld stets in z-Richtung eines raumfesten, rechtwinkligen Koordinatensystems), die wir als Spin-Gitter-, thermische (da sie von der thermischen Bewegung der Atome und Moleküle abhängt) oder longitudinale

[2]) Bei Kerninduktionsexperimenten können die Kernmomente stets als paramagnetisch betrachtet werden.

[3]) Bei Elektronenparamagnetismus ist die Suszeptibilität unter normalen Verhältnissen in der Größenordnung von 10^{-4} und makroskopisch meßbar, χ_I ist rd. 6 Größenordnungen kleiner und nur auf dem Umweg über Resonanzeffekte nachweisbar.

(da sie die Einstellung längs des konstanten Magnetfeldes regelt) Relaxationszeit bezeichnen. Es ist offensichtlich, daß T_1 von der Struktur des Stoffes abhängt.

Darüber hinaus führen die Wechselwirkungen zwischen den Kerndipolen noch zu gegenseitigen Störungen und zu flip-flop-Übergängen, bei denen lediglich ein Energieaustausch zwischen verschiedenen Kernmomenten stattfindet (z. B. ein Kern macht einen Übergang $\Delta m = +1$ und regt dabei einen anderen zu $\Delta m = -1$ an). Dabei wird die Gesamtenergie des Spin-Systems und damit auch χ_I bzw. M_0 nicht geändert. Diesem Prozeß kann man in bestimmten Fällen (z. B. in Flüssigkeiten oder Gasen) ebenfalls eine Zeitkonstante T_2' zuordnen, die wir als Spin-Spin-Relaxationszeit bezeichnen.

Wir nehmen jetzt an, wir beobachten den Resonanzeffekt, indem wir die Frequenz des eingestrahlten HF-Feldes langsam ändern und dabei etwa die absorbierte Leistung messen. Diese hat bei $\omega = \omega_0$ ihren Maximalwert und nimmt nach beiden Seiten hin ab. Die Breite des Resonanzbereiches ist sowohl von T_1 als auch von T_2' abhängig; wir ordnen ihr eine transversale Relaxationszeit T_2 zu, die durch

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2\,T_1} + \frac{1}{T_2'} \qquad [8]$$

gegeben ist.

Unter diesen Voraussetzungen kann man den Einfluß der Kernmomente auf den Meßkreis mit klassischen Methoden berechnen. Er läßt sich durch eine komplexe dynamische Suszeptibilität

$$\chi = \chi' - j\chi'' \qquad [9]$$

beschreiben. Ist das hochfrequente Störfeld durch $H_x = 2H_1 \cos \omega t$ gegeben, dann wird

$$\chi' = \frac{1}{2} \cdot \omega_0 \chi_I \cdot T_2 \cdot \frac{\Delta\omega \cdot T_2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \qquad [10a]$$

$$\chi'' = \frac{1}{2}\,\omega_0 \chi_I \cdot T_2 \cdot \frac{1}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \qquad [10b]$$

wobei $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ ist[4]). Die Form dieser Absorptions- und Dispersionssignale ist in Abb. 1 wiedergegeben. Wir haben angenommen – und das soll weiterhin gelten –, daß das Magnetfeld H hinreichend homogen ist und wir die Resonanzkurve so langsam abtasten, daß in jedem Augenblick der Gleichgewichtszustand zwischen der Spin-Einstellung und dem hochfrequenten Störfeld hergestellt ist.

Die Absorptionskurve hat die aus den einfachen Voraussetzungen über die Relaxationsmechanismen unmittelbar folgende *Lorentz*-Form; die transversale Relaxationszeit fungiert in dieser Darstellung als Linienbreitenparameter. Bei größeren Störfeldamplituden H_1 und schwacher Spin-Gitter-Wechselwirkung (großem T_1) tritt eine Verringerung der Signalamplitude durch Sättigung ein, die gleichzeitig mit einer entsprechenden Linienverbreiterung verbunden ist. Man wird daher i. a. mit möglichst niedrigen Wechselfeldamplituden arbeiten, zumindest aber muß deren etwaiger Einfluß auf Amplitude und Form der Signale experimentell nachgeprüft werden.

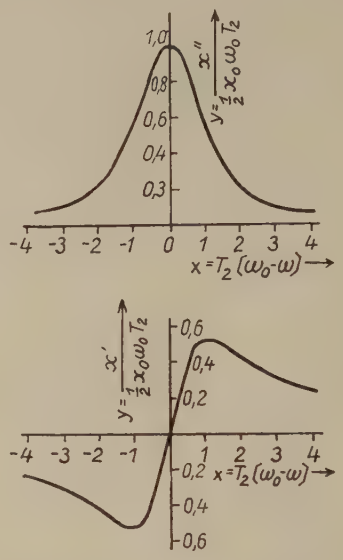


Abb. 1. Absorptions- und Dispersionssignal nach Gl. [10]

Die Anwendung auf Strukturuntersuchungen setzt eine Theorie der Linienbreite (also z. B. von T_1 und T_2) voraus; sie ist natürlich nur dann möglich, wenn die zu untersuchende Probe Kerne mit einem magnetischen Kernmoment enthält. Nun existieren zwar von fast jedem Element Isotope mit nicht verschwindendem Kernspin; ihre Nachweisbarkeiten (d. i. die Signalamplitude) sind aber sehr unterschiedlich, selbst wenn stets dieselbe Anzahl von Kernen betrachtet wird. Beobachtet man im gleichen Magnetfeld und setzt $T_1 = T_2$ voraus (um Relaxationseinflüsse auszuschließen), dann wäre die Signalgröße proportional zu $\mu_I^3\,(I+1)/I^2$; das gibt bei den bekannten Kernmomenten einen Variationsbereich von 5 Größenordnungen.

[4]) Man kann den Suszeptibilitäten auch hochfrequente Magnetisierungen zuordnen und schreibt

$$u = 2\,H_1 \cdot \chi' \qquad \text{bzw.} \qquad v = 2\,H_1\,\chi''.$$

Für Hochpolymere liegen die Dinge insofern günstig, als in allen bekannten Stoffen entweder Wasserstoff oder Fluor vorkommt. Beide Kernsorten haben – mit Ausnahme des radioaktiven Tritiums – die größten gyromagnetischen Verhältnisse

$$\gamma_{H^1} = 2{,}67528 \cdot 10^4 \,\mathrm{sec}^{-1}\, G^{-1} \pm 0{,}006\% \qquad [11a]$$

$$\gamma_{F^{19}} = 2{,}51800 \cdot 10^4 \,\mathrm{sec}^{-1}\, G^{-1} \pm 0{,}01\% \,. \qquad [11b]$$

In natürlicher Zusammensetzung sind diese beiden Isotope jeweils fast zu 100% enthalten, außerdem haben sie den Kernspin $I_{H^1} = I_{F^{19}} = {}^1/_2$; normaler Wasserstoff und Fluor zeigen die günstigsten Nachweisbedingungen überhaupt. Nachteilig ist jedoch, daß sie i. a. in einer bestimmten hochpolymeren Substanz meistens in mehreren Strukturgruppen (z. B. CH_3, NH_2, CH_2 o. ä.) gleichzeitig auftreten; dadurch wird die Auswertung komplizierterer Spektren oft sehr erschwert. Es wäre günstig, wenn man gleichzeitig noch das Relaxationsverhalten anderer Elemente beobachten könnte. Leider hat vom Kohlenstoff nur das relativ seltene Isotop C^{13} ein Kernmoment, und auch von Stickstoff (sowohl N^{14} als auch N^{15}) sind wegen des sehr kleinen gyromagnetischen Verhältnisses die Nachweisbedingungen sehr ungünstig.

Alle bisher bekannten Kerninduktionsuntersuchungen an Hochpolymeren beschränken sich daher auf Protonen oder Fluorkerne; es genügt daher, wenn wir bei der weiteren Diskussion immer nur auf diese zurückgreifen und $I = {}^1/_2$ voraussetzen.

In Flüssigkeiten sind T_1 und T_2 von derselben Größenordnung und liegen zwischen einigen Sekunden (reine Flüssigkeiten) und 10^{-4} sec und weniger (mit paramagnetischen Verunreinigungen). Kristalle sind gekennzeichnet durch

$$T_2 \ll T_1 \,. \qquad [12]$$

Infolgedessen werden die Signalamplituden sehr klein. Hochpolymere zeigen, je nach Zusammensetzung, augenblicklichem Zustand und Vorgeschichte, teilweise flüssigkeitsähnliches Verhalten, teilweise Linienformen wie in Kristallen. Eine punktweise Abtastung der Resonanzlinie ist in keinem Falle möglich[5]), man bedient sich durchweg der Modulationstechnik (periodische Veränderung des Magnetfeldes oder der Meßfrequenz). Um das Kerninduktionssignal formgetreu wiedergeben zu können, muß die Nachweisapparatur eine Bandbreite haben, die mindestens der zehnfachen Modulationsfrequenz entspricht. Dadurch wird das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert, und die Linie ist nicht mehr beobachtbar. Man umgeht diese Schwierigkeit, indem man zur differentiellen Abtastung übergeht. Die Modulationsamplitude ist klein gegenüber der Linienbreite. Die Signalspannung wird dann zwar auch kleiner, sie enthält aber praktisch nur die Modulationsfrequenz; die Bandbreite kann sehr erheblich reduziert werden (man arbeitet mit ${}^1/_{10}$ Hz bis ${}^1/_{100}$ Hz), und das Signal-Rausch-Verhältnis nimmt entsprechend zu. In diesem Falle registriert man auf dem Schreiber

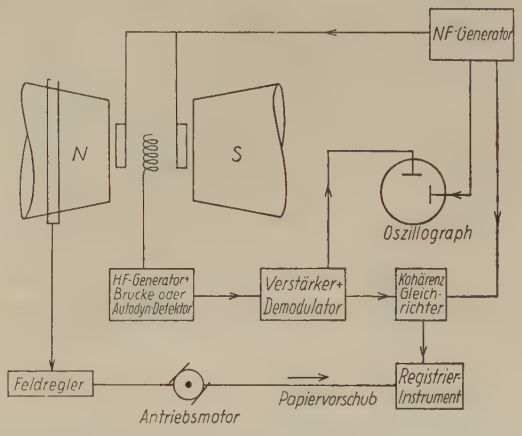


Abb. 2. Blockschaltbild eines Kerninduktionsspektrometers

nicht mehr die etwa durch [10] gegebene Signalform $f(\nu)$, sondern deren Ableitung $\frac{df(\nu)}{d\nu}$.

Der sich ergebende experimentelle Gesamtaufbau sei an Hand des Blockschaltbildes Abb. 2 erläutert. Der Spin-Detektor (Brükkenschaltung oder selbstschwingender Detektor) wandelt die Suszeptibilitätsänderungen in Wechselspannungen um, die nach Demodulation und Verstärkung entweder oszillographisch beobachtet oder nach phasenempfindlicher Gleichrichtung (Lock-in-Gleichrichter) mit einem Schreibgerät registriert werden können. Der Feldregler ändert bei differentieller Abtastung das Magnetfeld kontinuierlich und treibt gleichzeitig den Papiervorschub an.

2. Theorie der Linienformen

Die im vorigen Abschnitt eingeführten Relaxationszeiten T_1 und T_2 können nur unter den genannten Einschränkungen (die in Flüssigkeiten und Gasen einigermaßen erfüllt

[5]) Punktweise Abtastung wird nur im Bereich der hochauflösenden Spektroskopie angewandt.

sind) das Verhalten eines Kernspin-Ensembles charakterisieren; im allg. erhält man auch in Hochpolymeren keine reine *Lorentz*-Kurve, sondern Abwandlungen, die bis zu Aufspaltungen in mehrere Komponenten führen können. Um diese zu erfassen, muß man die Energie der Kernmomente im äußeren Magnetfeld unter Einbeziehung aller Wechselwirkungsterme (mit den umgebenden Atomen, mit der Elektronenhülle usw.) aufschreiben und daraus nach den Methoden der Störungsenergie die Linienform berechnen. Quantenmechanisch ergibt sich dabei zunächst das Absorptionssignal (χ'' bzw. v), während die direkte Berechnung des Dispersionssignals auf erhebliche Schwierigkeiten stößt[6]). Wir beschränken daher die weitere Diskussion auf Absorptionskurven.

Weiterhin sei festgestellt, daß eine alles umfassende Theorie der Linienformen noch nicht existiert und – wegen der Vielzahl der zu berücksichtigenden Parameter – praktisch kaum anwendbar wäre. Wir behandeln daher die Effekte einzeln. Das bedeutet für unsere Zwecke insofern keine Einschränkung, da bei Hochpolymeren in der Hauptsache die Dipol-Dipol-Wechselwirkung entscheidend ist.

a) Einflüsse der Elektronenhülle

Die Grundmoleküle von Hochpolymeren sind im allg. im Σ^1-Grundzustand; die Elektronenspins sind gegenseitig abgesättigt, sie erzeugen kein zusätzliches Magnetfeld am Ort der Atomkerne. Der Einfluß der Elektronenhülle erstreckt sich daher nur auf zwei Effekte höherer Ordnung:

In einem äußeren Feld ändert sich – wie aus elementaren Beziehungen der Elektrodynamik bereits ableitbar ist (*Lenz*sche Regel) – der Zustand der Hülle derart, daß das äußere Feld geschwächt wird (Diamagnetismus). Dieser Abschirmeffekt ist proportional der äußeren Feldstärke und von der speziellen Struktur der Hülle und damit von der Art der chemischen Bindung abhängig; er führt zu einer Verschiebung der Resonanzlinie und wird als „chemical shift" bezeichnet. Messungen an flüssigen Verbindungen ergaben für Protonen Linienverschiebungen in der Größenordnung von $10^{-5} \cdot \omega_0$ (vgl. z. B. (6)]. Verschiebungen in derselben Größenordnung wären auch in Hochpolymeren zu erwarten.

[6]) Man schließt i. a. auf das Dispersionssignal mit Hilfe der *Kronig-Kramers*-Relationen; deren Anwendung ist daher nur bedingt zulässig, da – wegen der Sättigungserscheinungen – die Gesamtheit der Kernmomente ein nichtlineares System bildet (vgl. Gl. [10]!).

Derartig kleine Frequenzabweichungen sind natürlich nur dann feststellbar, wenn die Breite der einzelnen Komponente noch kleiner ist. Leider führt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (s. u.) zu wesentlich breiteren Absorptionslinien, so daß dieser Effekt normalerweise überdeckt wird und bei Hochpolymeren nicht nachweisbar ist. Wie wir sehen werden, führen Temperaturerhöhungen in vielen Fällen zu Linienverschmälerungen. Es wäre daher denkbar, daß bei geeigneten Substanzen kurz unterhalb der Zersetzungstemperatur Verhältnisse auftreten, welche die durch verschiedene chemical shifts verursachte Linienaufspaltung nachweisen lassen. Dann könnte man quantitativ feststellen, wie sich die Protonen (oder Fluoratome) auf die verschiedenen Molekülgruppen nach der Polymerisation verteilen. Derartige Untersuchungen sind bis jetzt noch nicht gemacht worden. Der Grund hierfür dürfte in der kurzen Zeit liegen, die seit Beginn der Feinstrukturuntersuchungen vergangen ist; außerdem stellen die erhöhten Temperaturen größere Anforderungen an den experimentellen Aufwand.

Darüber hinaus vermittelt die Elektronenhülle noch eine indirekte Kopplung zwischen den Kernmomenten eines Moleküls, die zu einer feldstärkeunabhängigen Multiplettaufspaltung der Form

$$\Delta\nu = \frac{J_{AB}}{2\pi} \qquad [14]$$

führt; diese ist im allg. noch eine Größenordnung kleiner als die chemical shift bei üblichen Feldstärken (6 kG) und spielt bei Hochpolymeren keine Rolle.

b) Dipol-Dipol-Kopplung

Wesentlich stärker sind Einflüsse benachbarter Dipolmomente. Die Wechselwirkungsenergie (vgl. Abb. 3) beträgt

$$W_{Djk} = \frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_k}{r_{jk}^3} - 3\,\frac{(\vec{\mu}_j \cdot \mathfrak{r}_{jk})(\vec{\mu}_k\, \mathfrak{r}_{jk})}{r_{jk}^5}. \qquad [15]$$

Sind j und k z. B. 2 Protonen (μ_p = 2,279255 Kernmagnetonen) im Abstand von 10^{-8} cm, dann kann das magnetische Zusatzfeld, das ein Kern am Ort des anderen erzeugt, je nach der gegenseitigen Orientierung, bis zu 12 G betragen. Das bedeutet, das wirksame Magnetfeld kann bis zu diesem Betrag von dem äußeren Feld abweichen und damit beträchtliche Verschiebungen der Resonanzfrequenz verursachen. Wir müssen – was praktisch stets der Fall ist – annehmen,

daß das äußere Feld groß gegenüber dem örtlichen Zusatzfeld ist. Dann ist die Orientierung der Kernmomente durch die Richtung des Außenfeldes bestimmt. In unserem Falle ($I = {}^1/_2$) können Protonen nur parallel oder antiparallel zu H verlaufen. Die Richtung und Größe des Abstandsvektors r_{jk} ist hingegen durch die Struktur und die Lage der makroskopischen Probe im Magnetfeld gegeben.

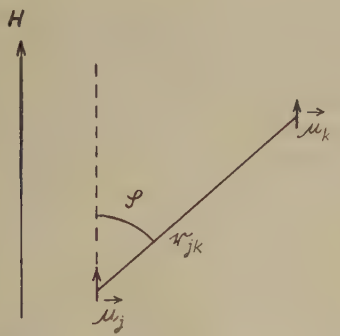


Abb. 3. Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Aus dem Ansatz [15] haben *Bloembergen* (7) und *Van Vleck* (8) eine Theorie der Relaxationsmechanismen und Linienbreiten entwickelt, von der hier nur die Punkte zusammengestellt seien, welche für Hochpolymere wichtig sind. Danach kann man zwei Extremfälle unterscheiden, die sich relativ leicht quantitativ behandeln lassen: das starre Gitter und die sehr schnelle statistische Bewegung der Moleküle bzw. Molekülgruppen.

Im ersten Falle ist – da das Gitter in Ruhe ist – keine Spin-Gitter-Wechselwirkung möglich, T_1 wäre unendlich groß; praktisch nimmt auch in Kristallen, die dieser Ordnung am nächsten kommen, T_1 zwar große, aber endliche Werte an, die durch Gitterschwingungen und vor allem durch Fehlstellen und Verunreinigungen hervorgerufen werden. Die Spin-Spin-Wechselwirkung ist jedoch vorherrschend und bestimmt die Linienform (vgl. [8]!). Trotzdem ist es praktisch nicht möglich, die Linienform $g(\nu)$ explizit anzugeben, da bei der Summation von Gl. [15] über alle Kerne der Proben praktisch unendlich viele Eigenwerte zu berechnen wären. *Van Vleck* konnte aber zeigen, daß es auf Grund der Symmetrieeigenschaften des *Hamiltono*operators für das Gesamtsystem möglich ist, die 2n. Momente der Linie

$$\overline{\Delta\nu 2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu)\,(\nu - \nu_0)\,2n\,d\nu \qquad [16]$$

zu berechnen. Wir beschränken uns auf das zweite Moment, für das sich

$$\overline{\Delta\nu^2} = \frac{3}{4}\frac{g_I{}^4\mu_k{}^4}{h^2}\,I(I+1)\cdot\sum_k r_{jk}{}^{-6}\left(9\gamma_{jk}{}^4 - 6\gamma_{jk}{}^2 - 1\right) \qquad [17]$$

ergibt[7]).

(g_I = Kern-g-Faktor, μ_k = Kernmagneton, γ_{jk} = Kosinus des Winkels zwischen r_{jk} und dem Magnetfeld).

Wir erhalten Formen, die von der Orientierung der Probe im Magnetfeld abhängen. Hier zeigt sich bereits, daß in einem solchen Falle eine Charakterisierung der Linie durch eine einfache Relaxationszeit T_2 nicht ausreichend ist. Wenn jedoch alle Richtungen r_{jk} über alle Raumwinkelelemente gleichmäßig verteilt sind, können wir die Potenzen von γ_{jk} durch die räumlichen Mittelwerte ersetzen und kommen zu

$$\overline{\Delta\nu_p{}^2} = \frac{3}{5}\frac{g_I{}^4\mu_k{}^4}{h^2}\,I(I+1)\cdot\sum_k r_{jk}{}^{-6}. \qquad [18]$$

(Der Index p weist auf Pulver bzw. Hochpolymere hin.)

Entscheidend für unsere Anwendung ist die Tatsache, daß $\overline{\Delta\nu^2}$ mit $r_{jk}{}^{-6}$ abnimmt. Es genügt daher im allg., die Summation statt über die Abstände aller Kerne der Probe jeweils nur auf die nächsten Nachbarn zu beschränken, d. h. auf die Kerne eines Moleküls oder einer Molekülgruppe. Das zweite Moment wird zur *Gruppeneigenschaft*; bei Vorhandensein verschiedener Molekülgruppen setzt sich $\overline{\Delta\nu^2}$ additiv aus den einzelnen Beiträgen nach Maßgabe der in ihnen enthaltenen Anzahl von Kernen zusammen. Diese Ersetzung des N-Teilchenproblems (N = Anzahl der Kernmomente in der Probe) in $\frac{N}{r}$ r-Teilchenprobleme (r = Anzahl der Kernmomente in einer Gruppe) ist um so zulässiger, je größer der Abstand zwischen den verschiedenen Gruppen gegenüber den Kernabständen innerhalb einer Gruppe ist. Als „groß" kann man in diesem Sinne bereits ein Verhältnis von 2 ansehen, da dann die vernachlässigten Anteile bereits weniger als 10% des zweiten Momentes ausmachen[8]).

[7]) Hier wie in allen folgenden Ausdrücken für die zweiten Momente sind jeweils nur die Anteile der Hauptresonanzlinie (d. Gl. [2]!) enthalten; die den „Oberwellen" $2\omega_0$, $3\omega_0$ usw. zukommenden Beiträge werden experimentell nicht erfaßt und sind daher in den Rechnungen ausgelassen.

[8]) Bei bekannter Gitterstruktur kann man die Abstandssumme (in [18]!) auch über größere Bereiche erstrecken; da dieser Fall bei Hochpolymeren praktisch nicht auftritt, gehen wir hier nicht darauf ein.

Nach [18] läßt sich leicht $\overline{\Delta \nu_p{}^2}$ für einfache Spin-Gruppen ausrechnen; wir geben nachfolgend einige Werte an.

Zwei-Spin-Gruppen treten bei H_2O, —CH_2, —NH_2 u. a. relativ häufig in Hochpolymeren auf. a sei der Abstand der beiden Protonen (oder Fluor-Kerne), dann wird

$$\overline{\Delta H_p^2} = \frac{9}{20} \gamma_I{}^2 \hbar^2 \cdot \frac{1}{a^6}. \qquad [19]$$

Bei einem Protonenabstand von $a = 1{,}56$ Å (z. B. H_2O) wird $\overline{\Delta H_p}{}^2 = 24\ \mathrm{G}^2$.

Drei-Spin-Gruppen, bei denen die Kerne in den Ecken eines gleichseitigen Dreieckes der Seitenlänge a sitzen, ergeben

$$\overline{\Delta H_{p\triangle}^2} = \frac{9}{10} \gamma_I{}^2 \hbar^2 \cdot \frac{1}{a^6}, \qquad [20]$$

also bei gleichem Abstand den doppelten Wert, da jetzt auf jedes Kernmoment zwei Nachbarspins einwirken.

Die bei dieser Idealisierung vernachlässigten Wechselwirkungen zwischen den Gruppen würden zu zusätzlichen Beiträgen führen. Nehmen wir an, daß dieser Einfluß allein zu einer *Gauß*-Kurve $e^{-\frac{\Delta H^2}{2\beta^2}}$ führt, dann würde

$$\overline{\Delta H_p{}^2} = \overline{\Delta H^2{}_{p,r}} + \beta^2 \qquad [21]$$

gelten.

Sind die einzelnen Gruppen bezüglich der makroskopischen Probe alle in gleicher Weise orientiert, dann kann die Absorptionslinie, je nach Lage der Probe im Magnetfeld, in mehrere Komponenten aufgespaltet werden (bei Zwei-Spin-Gruppen in zwei, bei Drei-Spin-Gruppen in maximal sieben Linien). Umgekehrt kann man aus der Richtungsabhängigkeit des Signals auf den Orientierungsgrad schließen. Andeutungen von Effekten dieser Art wurden z. B. bei kaltverstreckten PVC-Folien gefunden. Die Schwierigkeiten bei der praktischen Durchführung derartiger Untersuchungen liegen z. T. in der Geometrie der Meßapparatur begründet; man kann nur schwerlich Dehnungen in Richtung des Magnetfeldes ausführen.

Der andere Extremfall der Flüssigkeiten und Gase zeichnet sich dadurch aus, daß die Ortsvektoren r_{kj} in (15) so schnell Größe und Richtung ändern, daß die während einer Larmorperiode $T = \frac{2\pi}{\omega_n}$ auf das einzelne Kernmoment einwirkende Zusatzfelder der benachbarten Kerne sich gegenseitig ausmitteln. Damit wird T_2' sehr groß, die Linienbreite nimmt rasch ab. Dafür nimmt die Kopplung zwischen dem Kernspin-System und den Bewegungsfreiheitsgraden, d. h. die Spin-Gitter-Wechselwirkung, zu. Eine quantitative Berechnung dieses Effektes führte erstmals *Bloembergen* (7) durch, indem er die statistische Bewegung der Moleküle und Molekülgruppen in eine *Fourier*-Reihe zerlegte. Dann haben offensichtlich die Frequenzanteile besonders großen Einfluß, die in der Nähe der Übergangsfrequenz der Kernspins bzw. deren erster Oberwelle liegen. Zu expliziten Aussagen über T_1 kann man allerdings nur kommen, wenn man nähere Angaben über den Frequenzgang der statistischen Bewegungen machen kann. Anhaltspunkte hierzu liefern etwa Kenntnisse über die dielektrische Relaxation; damit gelang es z. B. quantitativ, T_1 für Wasser zu berechnen. Bei T_2 treten noch einige zusätzliche Probleme über die Breite des zu berücksichtigenden Frequenzbandes auf. Immerhin läßt sich abschätzen, daß dann T_1 und T_2 etwa von gleicher Größenordnung [aber $T_2 \leq T_1$(!)] sein muß. Für Flüssigkeiten liegen T_1 und T_2 – solange keine paramagnetischen Ionen gelöst sind – etwa bei einigen Sekunden.

Für Aussagen über Hochpolymere wären theoretische Aussagen über das Zwischengebiet zwischen den starren Körpern und den Flüssigkeiten besonders wichtig. Hier gibt es jedoch wenige quantitative Ansatzpunkte. Man kann z. B. das zweite Moment berechnen, wenn eine Molekülgruppe um eine Achse rotiert. Dann mitteln sich nur die Komponenten der Dipol-Dipol-Kopplung senkrecht zur Rotationsachse aus, im übrigen kann man die Probe noch als starres Gitter behandeln. Bei Rotation einer Drei-Spin-Gruppe um ihre Normale reduziert sich z. B. [20] zu

$$\overline{\Delta H^2{}_{p\Delta,\,\mathrm{rot}}} = \frac{9}{40} \gamma_I{}^2 \hbar^2 \cdot \frac{1}{a^6}. \qquad [22]$$

Aus [21] wird dann

$$\overline{\Delta H^2{}_{\mathrm{rot}}} = \overline{\Delta H^2{}_{p\Delta,\,\mathrm{rot}}} + \frac{1}{4} \beta^2. \qquad [23]$$

In entsprechender Weise lassen sich andere definierte Bewegungszustände behandeln.

Gutowsky, Pake und *Bersohn* (9) berücksichtigten die Torsionsschwingungen halbempirisch durch einen Korrekturfaktor

$$1 - \varepsilon = \left(1 - \frac{3h}{8\pi^2 \cdot \Theta \cdot \nu_T}\right)^2 \qquad [24]$$

(Θ = Trägheitsmoment und ν_T = Torsionsfrequenz der schwingenden Gruppe), durch den das zweite Moment reduziert wird.

Das „Auftauen" von Rotationsfreiheitsgraden erfolgt nicht sprunghaft, das zweite

Moment bei hohen Temperaturen ($\overline{\Delta H^2_h}$) nimmt allmählich zu bis zum Wert bei tiefen Temperaturen ($\overline{\Delta H^2_t}$); der Temperaturverlauf hängt vom Behinderungspotential der Torsionsschwingung E ab.

$$\overline{\Delta H^2} = \overline{\Delta H^2_h} + (\overline{\Delta H^2_t} - \overline{\Delta H^2_h}) \times \frac{2}{\pi} \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{\gamma\,(\Delta H^2)^{1/2}}{2\pi\,\nu_T}\right) \cdot e^{\frac{E}{KT}}. \qquad [25]$$

Auch diese von *Gutowsky* und *Pake* (10) angegebene Beziehung kann zunächst nur empirisch durch Zurückgreifen auf andere Relaxationsprozesse begründet werden; sie hat sich in vielen Fällen (s. u.) gut bewährt.

Paramagnetische Anteile in der Probe (Ionen, Radikale) wirken im gleichen Sinne wie benachbarte Kernmomente (Dipol-Dipol-Kopplung); infolge des rd. 10^3mal größeren magnetischen Momentes ist ihre Wirkung jedoch um Größenordnungen stärker, so daß bereits sehr geringe Verunreinigungen große Effekte auf die Linienform hervorbringen.

c) Einflüsse von Kernquadrupolmomenten auf Relaxationszeiten seien nur der Vollständigkeit halber erwähnt; im allg. treten in Hochpolymeren üblicher Art nur selten Isotope mit einem Quadrupolmoment auf.

II. Spezielle Untersuchungen an Hochpolymeren

Es ist bereits heute nicht mehr möglich, im Rahmen einer kurzen Zusammenfassung auf alle experimentell gewonnenen Daten über Hochpolymere einzugehen. Wir müssen uns daher auf einige typische Anwendungen der im vorigen Abschnitt erläuterten allgemeinen Grundlagen beschränken und bezüglich weiterer Einzelheiten auf das Literaturverzeichnis hinweisen. Als gemessene Größe wird vielfach nicht das quantitativ berechenbare zweite Moment ΔH^2 angegeben, sondern – da man im allg. mit differentieller Abtastung arbeitet – der Abstand der Wendepunkte δH (als Linienbreite bezeichnet) oder die transversale Relaxationszeit T_2. Zwischen beiden Größen kann man aber nur dann einen Zusammenhang angeben, wenn man die Linienformfunktion kennt. Ist diese durch eine *Gauß*-Kurve darstellbar, dann gilt

$$\delta H = 2\sqrt{\overline{\Delta H^2}}\,. \qquad [26]$$

Die transversale Relaxationszeit wird unter diesen Voraussetzungen etwa

$$T_2 = \sqrt{\pi}\cdot \ln 2 \cdot \frac{1}{\gamma\sqrt{\overline{\Delta H^2}}}\,. \qquad [27]$$

Bei anderen Linienformen treten entsprechend andere Zahlenfaktoren auf. Wenn keine besonderen Angaben über Linienformen gemacht werden, wollen wir [26] und [27] zugrunde legen, um die verschiedenen Größen miteinander vergleichen zu können. In vielen Fällen spielt die Unsicherheit des Zahlenfaktors keine Rolle, da die Änderungen von ΔH^2, δH bzw. T_2 charakteristisch für die jeweiligen Aussagen sind.

Wir behandeln zunächst die Einflüsse verschiedener Behandlungen auf Kautschuk als Modellsubstanz, ehe wir auf andere Hochpolymere und andersartige Einwirkungen eingehen.

1. Kautschuk

a) Temperatureinflüsse

Die monomere Grundsubstanz von Kautschuk, das Isopren ($CH_2 = CCH_3 — CH = CH_2$), besitzt charakteristische Protonengruppen. Unter Annahme eines starren Gitters und statistischer Verteilung der Orientierungen lassen sich deren zweite Momente berechnen (Gln. [19] und [20] bzw. [21]!). Nimmt man noch Erfahrungswerte für die zwischenmolekularen Anteile (β^2) aus Messungen an anderen Stoffen hinzu, dann werden die zweiten Momente für die CH_3-Protonen etwa 24 G^2, für die CH_2-Protonen 18 G^2 und für das OH-Proton rd. 3 G^2. Gemäß der Verteilung der Protonen auf die einzelnen Gruppen wird das resultierende Moment für das starre Kautschuk-Gitter

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{3}{8}\cdot 24\,G^2 + \frac{4}{8}\,18\,G^2 + \frac{1}{8}\cdot 3\,G^2 \simeq 18\,G^2. \qquad [28]$$

Die ersten Beobachtungen wurden 1949 von *Alpert* (11) veröffentlicht; er fand selbst bei Temperaturen von —78 °C noch sehr schmale Linien, die im wesentlichen durch die (relativ große) Inhomogenität des verwendeten Magneten ($\Delta H \simeq 0{,}1$ G) verursacht wurden. Es muß daher angenommen werden, daß in diesem Temperaturbereich die statistischen Bewegungen der Protonen mit Frequenzen erfolgen, die groß gegenüber der Resonanzfrequenz (in rd. 6 kG, also ν_0 etwa 26 MHz) sind, so daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sich gegenseitig aufheben.

Gutowsky und *Meyer* (12) stellten fest, daß die nach [28] geforderte Linienbreite bei weiterer Abkühlung auf rd. 150 °K tatsächlich erreicht wird; das Gitter kann dann als vollkommen starr angesehen werden. Interessant ist jetzt der Temperaturverlauf (Abb. 4). Man beobachtet bei Temperaturzunahme zunächst eine langsamere Linien-

verschmälerung, bis bei einer weiteren charakteristischen Temperatur ein rascher Abfall einsetzt. Auf Grund der chemischen Struktur ist zu erwarten, daß zunächst die CH_3-Gruppe um die Symmetrieachse zu rotieren beginnt. Bei vollkommen freier Rotation würde deren zweites Moment auf den vierten Teil des ursprünglichen reduziert (Gl. [22]!), und es wäre ein Gesamtmoment von $\overline{\Delta H^2} \simeq 12\ G^2$ zu erwarten. Der zweite Knickpunkt in Abb. 4 liegt bei der diesem Moment entsprechenden Linienbreite von 6,8 G. Bei weiterer Temperaturzunahme beginnt auch die Beweglichkeit der Kohlenstoffketten zuzunehmen; dadurch erhalten die CH_3-Gruppen und auch die anderen Protonen weitere Freiheitsgrade, was zur beobachteten Linienverschmälerung führt. Es sei noch darauf hingewiesen, daß – nach [25] – eine Bewegung dann linienverschmälernd wirkt, wenn ihre „effektive Korrelationsfrequenz" $\nu_T \cdot e^{-E/kT}$ in derselben Größenordnung wie die Linienbreite liegt. Bereits aus diesen einfachen Betrachtungen lassen sich also nähere Einzelheiten über den Mechanismus der Umwandlungen zweiter Art feststellen.

b) Einflüsse der Vulkanisation

Die in Abb. 4a wiedergegebenen Ergebnisse stammen von einer Probe, die bereits 30 min bei 280 °F vulkanisiert wurde. Erhöht man die Vulkanisationszeit unter sonst gleichen Bedingungen, dann ergeben sich die Temperaturkurven der Abb. 4b; es ändert sich in erster Linie der mittlere Bereich, das „Auftauen" des Rotationsfreiheitsgrades geht langsamer, es wäre erst bei viel höheren Temperaturen vollendet (gestrichelt eingezeichnet), wenn es nicht durch die schon vorher beginnende Bewegung des Kohlenstoffgitters überdeckt würde. In Anlehnung an [25] kann man den Verlauf des zweiten Momentes durch

$$\overline{\Delta \nu^2} = B^2 + C^2 \left(\frac{2}{\pi}\right) \operatorname{arc\,tg} \frac{\delta \nu}{\nu_{c1}} \qquad [29]$$

im ersten Temperaturbereich und durch

$$\overline{\Delta \nu^2} = B^2 \left(\frac{2}{\pi}\right) \operatorname{arc\,tg} \frac{\delta \nu}{\nu_{c2}} \qquad [30]$$

im zweiten Bereich darstellen. B^2 ist hier das zweite Moment am zweiten Knick, $B^2 + C^2$ das des starren Gitters und

$$\nu_c = \nu_T \cdot e^{-\frac{V}{RT}} \qquad [31]$$

die „effektive Korrelationsfrequenz". *Gutowsky* und *Meyer* bestimmten danach die den beiden Bewegungstypen zuzuordnenden „Torsionsfrequenzen" und die (hier auf ein Mol bezogenen) Behinderungspotentiale V.

Vulkanisationszeit	erster Temperatur-Bereich		zweiter Temperaturbereich	
	$\nu_{T,1}$	V_1	$\nu_{T,2}$	V_2
30 min	$7{,}3 \cdot 10^7\ sec^{-1}$	2,7 kcal	$1{,}5 \cdot 10^{16}\ sec^{-1}$	12,8 kcal
60 min	$1{,}3 \cdot 10^9\ sec^{-1}$	4,1 kcal	$2{,}4 \cdot 10^{16}\ sec^{-1}$	13,0 kcal
90 min	$3{,}2 \cdot 10^9\ sec^{-1}$	4,5 kcal	$6{,}0 \cdot 10^{16}\ sec^{-1}$	13,3 kcal

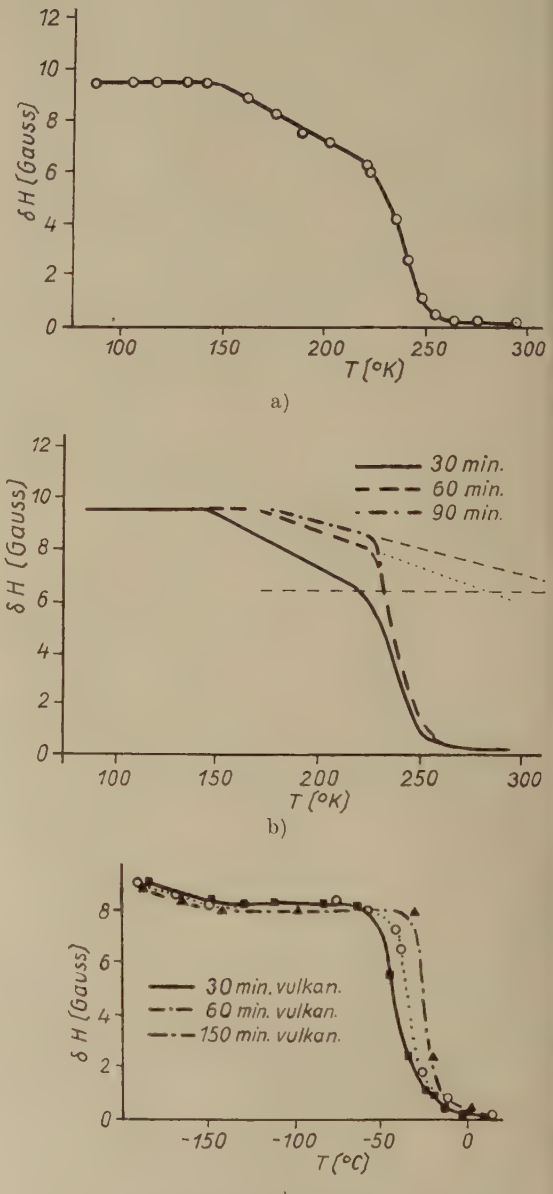


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite des Protonensignals in natürlichem Gummi
a) 30 min vulkanisiert (12),
b) nach verschiedenen Vulkanisationszeiten (12),
c) mit anderem Schwefelgehalt (13)

Die Tatsache, daß die Beweglichkeit der CH_3-Gruppe durch Vulkanisation stärker beeinflußt wird als die Kettenbeweglichkeit, deutet darauf hin, daß nicht die Bildung von Querverbindungen zwischen den Molekülketten der vorherrschende Effekt ist; man nimmt vielmehr an, daß sich unter Einfluß der Schwefelatome Ringe innerhalb der einzelnen Kettenglieder bilden. Auf weitere Einzelheiten der Folgerungen auf die chemische Struktur können wir hier nicht eingehen.

Andere Zusammensetzungen sind ebenfalls am Temperaturverlauf der Protonenlinienbreite zu erkennen. Abb. 4c gibt Messungen von *Gutowsky* und Mitarbeitern (13) an einem Gummi HX-2 an, der auf 100 Teile Naturkautschuk 0,5T eines „Beschleunigers" (Captax), 6 T Zinkoxyd, 10,5 T Schwefel und 0,5 T Stearinsäure enthält. Es ist deutlich zu erkennen, daß durch den höheren Schwefelgehalt die Korrelationsfrequenz der Kohlenstoff-Ketten erniedrigt wird, der zweite Knickpunkt liegt bei höheren Temperaturen und verschiebt sich noch mehr mit zunehmender Vulkanisationsdauer. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Probentemperatur zu qualitativ denselben Ergebnissen führten, wenn hier auch einige neue Probleme bei der quantitativen Deutung auftraten[9]).

c) Einflüsse von Quellungen

Bereits *Gabillard* und *Cohen-Hadria* (14) beobachteten, daß die Linienbreite der Protonensignale von gequollenem Gummi abnimmt; sie beobachteten eine Zunahme der transversalen Relaxationszeit T_2 von $6 \cdot 10^{-4}$ sec auf $8 \cdot 10^{-4}$ sec bei einer Volumenzunahme von 25%. Als Quellmittel kommen bei diesem Beobachtungsverfahren in erster Linie Flüssigkeiten ohne Wasserstoffkerne in Frage, da deren Resonanz sonst das Protonenspektrum des zu untersuchenden Gummis überdecken würde, also CCl_4 oder CS_2. *Gutowsky* und Mitarbeiter (13) haben unvulkanisierten Kautschuk so weit in Schwefelkohlenstoff quellen lassen, bis praktisch eine Art Gummilösung entstand. Die Protonenresonanzen werden dann so schmal, daß sie mit Feinstrukturspektrometern analysiert werden können. Das Spektrum (Abb. 5) bestätigt weitgehend die eingangs gemachten Annahmen: man beobachtet (durch chemical shifts erzeugte) Linien, die den verschiedenen Protonengruppen CH, CH_2 (zwei Gruppen verschiedener Lage im Molekül) und CH_3 zugeordnet werden und somit auch von dieser Seite die Poly-Isopren-Struktur des Kautschuks bestätigten.

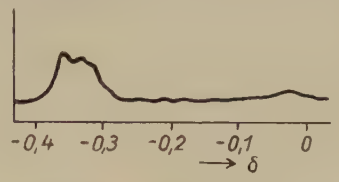


Abb. 5. Feinstrukturspektrum der Protonenresonanz von natürlichem Gummi (in CS_2 gelöst)

$$\delta = 10^5 \cdot \frac{H - H_r}{H_r}$$

gibt die Linienverschiebung bezogen auf die Resonanzfrequenz von Protonen in H_2O an (13)

Vulkanisierter Gummi läßt sich nicht so stark aufquellen; infolgedessen sind nicht so schmale Linien zu erwarten. Es ist ersichtlich, daß auf diese Weise ganz allgemein Rückschlüsse auf den Quellungszustand gezogen werden können. *Holroyd, Codrington, Mrowca* und *Guth* (15) untersuchten Hycar OS-10, einen technischen Gummi, bei verschiedenem Quellungsgrad in Benzol (Abb. 6). Der Absolutbetrag der Linienbreite dürfte durch den Beitrag der Benzolprotonen etwas beeinflußt sein; wichtig ist hier jedoch die Abnahme der Umwandlungstemperatur mit zunehmender Quellung, ein Effekt, der sich qualitativ aus den allgemeinen Vorstellungen ergibt.

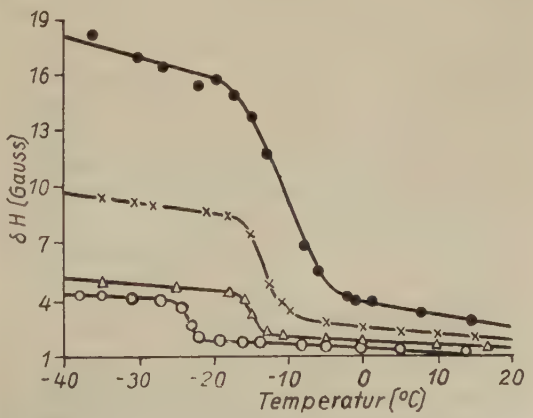


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite des Protonensignals von *Hycar* OS-10 bei verschiedenem Quellungsgrad in Benzol (15)
● 5% × 10% △ 25% o 150% (Gewichtsprozent)

[9]) Hier zeigt sich, daß die Beweglichkeit der verschiedenen Protonengruppen und Kohlenstoffketten nicht durch eine einzige Relaxationszeit wiedergegeben werden kann; man müßte ein Relaxationszeitspektrum ansetzen.

d) Einfluß von Füllstoffen

Es ist bekannt, daß die elastischen Eigenschaften von Gummi durch Zugabe von Füllstoffen, vor allem von Ruß, verändert werden. Es ist schwierig, Anhaltspunkte über den Mechanismus dieser Versteifung zu gewinnen. Zeitweise hat man chemische Kräfte zwischen den Kohlenstoffatomen und den Kautschukketten angenommen, z. T. führt

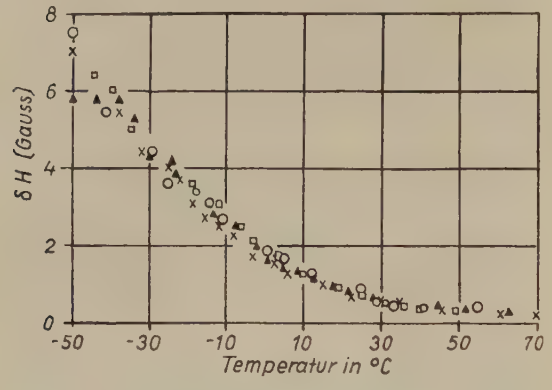


Abb. 7. Linienbreite der Protonensignale in Butyl-Gummi bei verschiedenen Füllstoffen (16).
× reiner Gummi; o Cabot Nr. 9; △ Gastex; □ Thermax

man die Veränderungen auf physikalische Adsorptionskräfte zurück. *Honnold, McCaffrey* und *Mrowca* (16) haben ausführlich den Einfluß verschiedener Rußfüllstoffe auf die Linienbreite untersucht und im Temperaturbereich von —50 °C bis + 70 °C keinen nennenswerten Einfluß festgestellt (Abb. 7). Daraus ist zu entnehmen, daß zwischen den Beischlägen und den Kautschukketten nur verhältnismäßig schwache Bindungen existieren können; die Auswirkungen der Vulkanisation sind auf jeden Fall wesentlich stärker. Es sieht also so aus, als würde die Vernetzung durch die Pigmente nicht geändert. Wie weit diese Vermutung zutrifft, läßt sich jedoch erst angeben, wenn auch Untersuchungen bei tiefen Temperaturen stattgefunden haben. Es ist anzunehmen, daß in dem Bereich der beginnenden CH_3-Rotation eventuelle Einflüsse sich stärker bemerkbar machen.

e) Dehnungseinflüsse

Durch Dehnung wird eine Ausrichtung der Kautschukketten in Dehnungsrichtung bewirkt, die zwischenmolekularen Abstände werden kleiner; die Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt zu einer Vergrößerung des zweiten Momentes und damit auch der Linienbreite (bzw. zu einer Verkürzung der Spin-Spin-Relaxationszeit). Weiterhin ist zu erwarten, daß die Beweglichkeit, d. h. die Verschmälerung der Resonanzlinie, erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Diese Effekte wurden von *Oshima* und *Kusumoto* (17) (s. Abb. 8) an handelsüblichem Gummi bei Verlängerungen auf 500% gefunden.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungen von *Cohen-Hadria* und *Gabillard* (14), die sich speziell auf den Übergangsbereich von breiten zu schmalen Linien erstreckten (Abb. 9): Die Spin-Gitter-Relaxa-

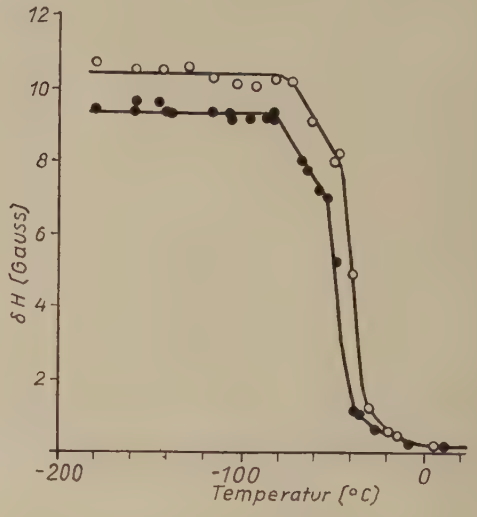


Abb. 8. Linienbreite des Protonensignals in gedehntem (o) und ungedehntem (●) Gummi [500% Dehnung; (17)]

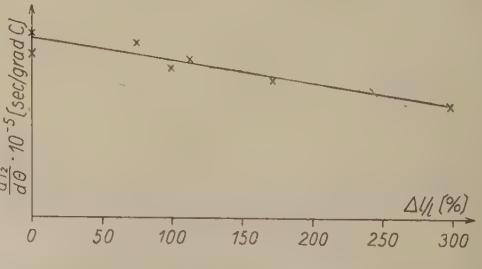


Abb. 9. Neigung der $dT_2/d\theta$-Kurve von Protonen in natürlichem Gummi bei verschiedener Dehnung (14)

tionszeit nimmt um so langsamer mit der Temperatur zu, je stärker die Probe gedehnt wurde. Eine quantitative Auswertung dieses Effektes stößt auf Schwierigkeiten, da es sich – wie gesagt – in erster Linie um zwischenmolekulare Anteile handelt, die nur erfaßt werden können, wenn man nähere Einzelheiten über die gegenseitige Lage kennt. Zumindest wäre es notwendig, noch die Anisotropie des Dehnungseffektes zu unter-

suchen, also festzustellen, ob bei Dehnung in Feldrichtung und transversal zur Feldrichtung Unterschiede in der Linienform feststellbar sind.

Wir sind hier nur auf einige grundsätzliche Aussagemöglichkeiten eingegangen, die nicht allein auf kautschukähnliche Proben beschränkt sind, sondern für Hochpolymere schlechthin charakteristisch sind. Im folgenden gehen wir nur noch auf solche Effekte ein, die für andere Hochpolymere typisch sind.

2. *Andere Hochpolymere*

a) Koexistenz von verschiedenen Phasen

Bei der Verstreckung oder bei der Abkühlung von Hochpolymeren tritt die Frage auf, ob die Verfestigung für alle Molekülgruppen bzw. Kettenelemente gleichmäßig erfolgt oder ob bestimmte, durch die zufällige Nahordnung prädestinierte Mikrobezirke zuerst „starr" werden, während die Beweglichkeit anderer Bereiche noch unverändert bleibt; mit anderen Worten findet eine gleichmäßige Umwandlung statt oder verschiebt sich nur das Verhältnis der starren Phase zur beweglichen. Da die Linienbreiten für das starre Gitter (es braucht dabei keine kristalline Anordnung zu sein) und die verschiedenen Bewegungszustände wesentliche Unterschiede zeigen, sind verschiedene Phasen im allgemeinen eindeutig unterscheidbar. Ein System, das zwei Phasen gleichzeitig enthält, zeigt daher Resonanzlinien, die sich als Überlagerung der entsprechenden Einzellinien ergeben; diese haben keine einfache, *Gauß*- oder *Lorentz*-Form, sondern eine charakteristische Struktur[10]). Unter geeigneten experimentellen Bedingungen sind die Flächen unter den Absorptionskurven der Anzahl der daran beteiligten Kernmomente proportional. Gelingt es daher, eine Resonanzkurve in die einzelnen Komponenten zu zerlegen, dann ergibt sich daraus der prozentuale Anteil der verschiedenen Phasen.

Wilson und *Pake* (18) wandten diese Überlegungen auf Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen an. In Abb. 10 sind jeweils die differentiellen Absorptionssignale von Protonen wiedergegeben (nur eine Hälfte; das vollständige Signal erhält man durch symmetrische Ergänzung bezüglich des 0-Punktes). Bei —183 °C entspricht die Form dem zweiten Moment der vollkommen starren Anordnung. Bei + 3,5 °C existiert zusätzlich eine schmale Mittellinie. Die Zerlegung in zwei Komponenten (durch die gestrichelte Linie angedeutet) und die Bestimmung der zugehörigen Absorptionsflächen ergibt noch einen starren Anteil von (64 ± 5) % für Polyäthylen. Aus ähnlichen Messungen der F^{19}-Resonanz folgt der starre Anteil in Polytetrafluoräthylen bei + 2,0 °C zu (72 ± 5) %.

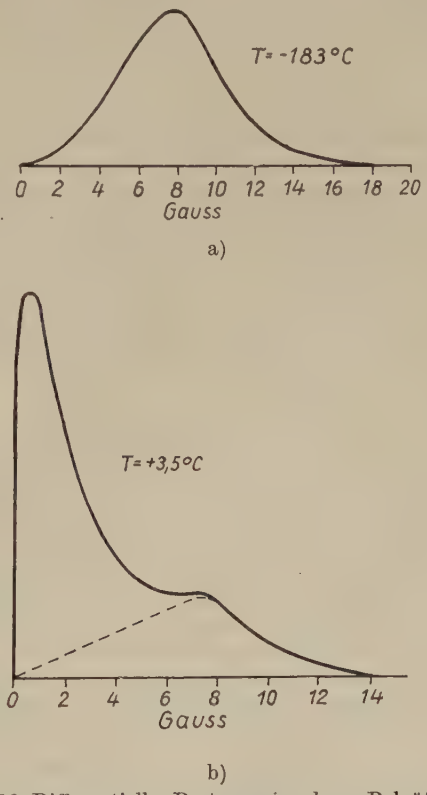


Abb. 10. Differentielles Protonensignal von Polyäthylen [jeweils nur eine Hälfte; (18)]
a) bei —183 °C; b) bei + 3,5 °C

Es sei noch ein Hinweis auf Bestimmung der Phasenanteile mit Röntgenstrahlmethoden gestattet. Die Ergebnisse dieser Methode weichen von den Kerninduktionsuntersuchungen so stark ab, daß sie außerhalb der gegenseitigen Fehlergrenzen liegen. Eine Ursache hierfür dürfte in den verschiedenen Untersuchungsobjekten liegen. Röntgenstrahlen sprechen stärker auf die C-Atome an, da deren Beugungsquerschnitt wegen der höheren Kernladungszahl größer als der der Wasserstoffatome ist. Mit der Kerninduktionsmethode wird nur die Lage bzw. Beweglichkeit der Protonen festgestellt. Damit ist es erklärlich, daß man mit Röntgenstrahlen in bestimmten Bereichen einen größeren

[10]) Es sei darauf hingewiesen, daß ähnliche Strukturen auch durch anisotrope Proben vorgetäuscht werden können, z. B. durch Linienaufspaltungen.

Prozentsatz starrer Bezirke feststellt als mit Kerninduktion.

b) Relaxationsverhalten von Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen

Die Deutung der in Abb. 10 wiedergegebenen Linienstrukturen als Überlagerung von zwei Adsorptionskurven wird durch Untersuchungen der Relaxationszeiten gestützt, die von *Wilson, Pake* (19) und *Rempel, Weaver, Sands* and *Miller* (20) veröffentlicht wurden. Offensichtlich muß man einem System, das zu separierbaren Resonanzlinien

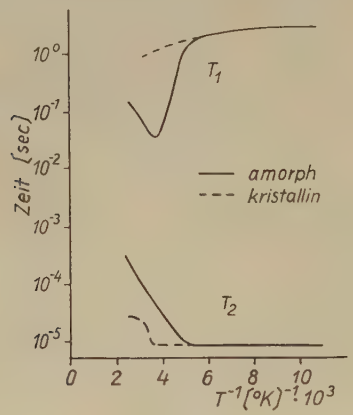


Abb. 11. T_1 und T_2 der F^{19}-Resonanz in Polytetrafluoräthylen (19)

führt, zwei transversale Relaxationszeiten zuschreiben, die man aus den Breiten der einzelnen Komponenten erhält, indem man auf jede für sich etwa die Beziehungen [26] und [27] anwendet. Es ist naheliegend, daß – wenn zwei verschiedene T_2-Werte auftreten – auch die Spin-Gitter-Wechselwirkung auf verschiedenen Mechanismen beruht. Spin-Gitter-Relaxationszeiten kann man nach [10b] aus dem Sättigungsverhalten der Signalamplitude bei Resonanz bestimmen: Man nimmt die Signalgröße als Funktion der Hochfrequenzfeldstärke H_1 auf und müßte bei einem einfachen Wechselwirkungsmechnismus eine monoton abfallende Kurve erhalten. In Temperaturbereichen, denen man auf Grund der Linienform zwei gleichzeitig existierende Phasen zuordnet, fand man aber sowohl bei Polyäthylen als auch bei Polytetrafluoräthylen Sättigungskurven nach Abb. 12. Diese können nur als Überlagerung zweier Kurven mit verschiedenem Sättigungsverhalten gedeutet werden und bestätigen damit eindeutig die Hypothese von zwei getrennten Phasen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die bei tiefen Temperaturen gemessene zweiten Momente mit den aus der Molekülstruktur berechneten Werten auch quantitativ übereinstimmen.

Auf die Parallelen zwischen Kerninduktions- und anderen Untersuchungen kann hier nicht vollständig eingegangen werden; wir wollen nur kurz auf Zusammenhänge mit dem mechanischen Verhalten von Polyäthylen eingehen. Dieses zeigt im allg. drei mehr oder weniger ausgeprägte Absorptionsmaxima, die bei etwa —110 °C, — 20 °C und + 80 °C liegen. Aussagen über die Natur der damit verbundenen Umwandlungen gewinnt

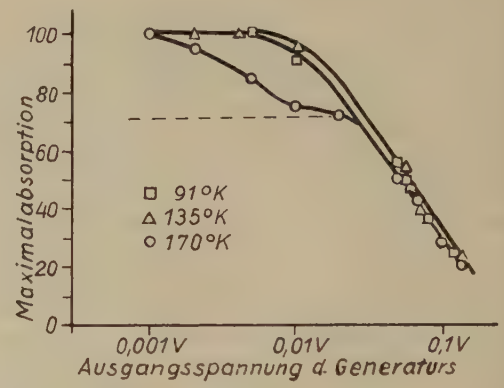


Abb. 12. Sättigungskurven der F^{19}-Resonanz in Polytetrafluoräthylen bei verschiedenen Temperaturen (19)

man, wenn man Formen der breiten und der schmalen Komponenten näher untersucht. Es zeigt sich (Abb. 13!), daß die Linienbreiten der beiden Komponenten sich ebenfalls ändern.

Am tiefsten Umwandlungspunkt beginnen zunächst die einzelnen Kettenelemente mit Scherschwingungen und führen damit zu den ersten Anteilen der schmalen Linie. Nach Zufuhr weiterer thermischer Energie beginnen die Vernetzungspunkte zu schwingen, wodurch die schmale Komponente noch weiter eingeengt wird. Bei noch höheren Temperaturen greift die Bewegung des Netzes immer mehr auf die starren Bezirke über; diese beginnen, sich als Ganzes umzuorientieren, wodurch allmählich auch eine Verschmälerung der breiten Komponente eintritt.

Abschließend sei noch das Verhalten des monomeren Styrols betrachtet (Abb. 14); bei —36 °C[11]) ändert sich die Linienbreite sprungartig. Es unterscheidet sich grundsätzlich von

[11]) Der Schmelzpunkt liegt eigentlich bei — 30,56 °C; die Verschiebung der Sprungtemperatur wird von den Autoren (15) auf nicht vollständige Reinheit (teilweise polymerisierte Komplexe) zurückgeführt.

dem Verhalten der polymerisierten Substanz. Es ist interessant, daß die Linienbreite des kristallisierten Styrols mit der des glasartigen Polystyrols übereinstimmt.

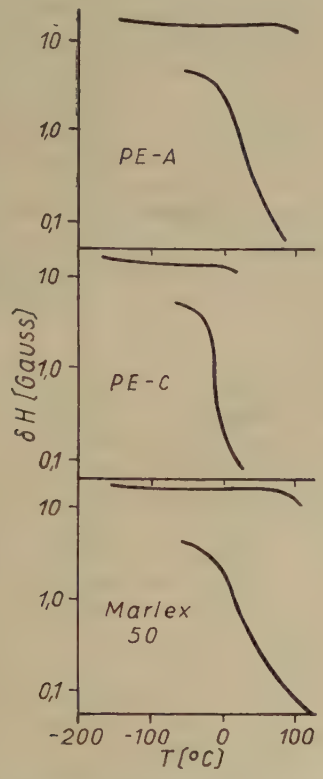


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der schmalen und der breiten Komponente des Protonensignals in Polyäthylen (20)

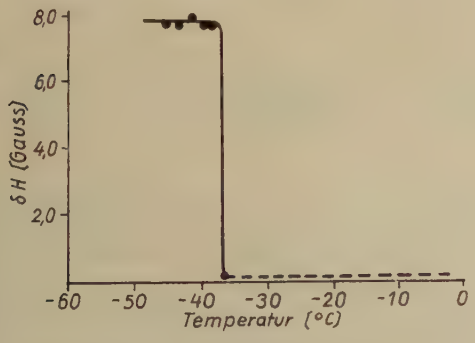


Abb. 14. Linienbreite des Protonensignals in monomerem Styrol (15)

c) Polyamide

Die Protonenabsorptionslinien von Polyamiden zeigen eine charakteristische Verschmälerung in einem Temperaturintervall von etwa 30 Grad. Nach *Slichter* (21) kann man diesen Effekt auf Torsionsschwingungen der Ketten zurückführen und danach die Amplitude dieser Bewegungen berechnen. Polyamide ($[NH(CH_2)_m\ NHCO(CH_2)_n\ CO]_p$) kennzeichnet man bekanntlich durch die Längen der beiden Ketten (m und n). Mit Hilfe der bekannten Atomabstände kann man Näherungsformen für die zweiten Momente bei starrer Anordnung angeben. Die intramolekularen Wechselwirkungen führen nach der eingangs erwähnten allgemeinen Theorie zu

$$\overline{\Delta H^2}_{\text{starr}} = \left[18{,}5 - \frac{22{,}7}{m+n+1}\right] \text{G}^2 . \qquad [32]$$

Dies gilt für $m, n > 5$; bei kurzen CH_2-Ketten müssen die Beiträge der CH_2-Gruppe einzeln berechnet werden. Der zwischenmolekulare Anteil kann aus den bekannten Molekülabständen berechnet werden; diese liegen jedoch nur für *g-g*-Polyamide (n, m, geradzahlig) vor und führen zu einem zusätzlichen Anteil von 9,7 G².

Rotieren alle Kettensegmente gleichmäßig um die Kettenachse, dann wird aus [32]

$$\Delta H^2_{\text{rot}} = \left[5{,}9 - \frac{4{,}7}{m+n+1}\right] \text{G}^2 \qquad [33]$$

und der zusätzliche zwischenmolekulare Anteil wird 3 G². Bei unvollständiger Rotation (Torsionsschwingungen) ergeben sich Werte, die zwischen den beiden Extremwerten liegen. Das Ergebnis ist in Abb. 15 wiedergegeben.

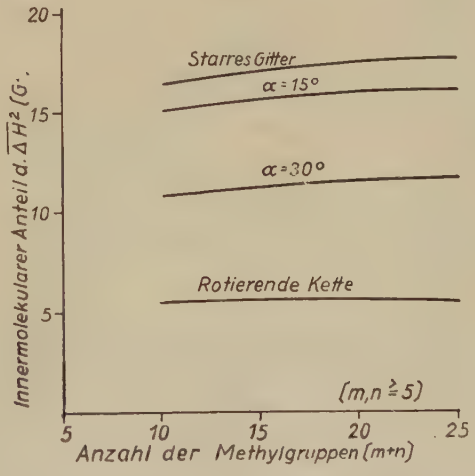


Abb. 15. Innermolekulare Beiträge zu den berechneten zweiten Momenten der Protonensignale in Polyamiden (21)

Faßt man die Ketten als Systeme von linearen Oszillatoren auf, deren mittlere Energie proportional zur Temperatur ist, dann folgt aus diesen Überlegungen, daß das zweite Moment linear mit der Temperatur

abnehmen muß. Diese Vermutung wird in einem gewissen Temperaturbereich experimentell bestätigt.

Über größere Temperaturintervalle treten noch weitere Effekte, durch gegenseitige Wechselwirkungen bedingt, hinzu, die außerdem von n und m abhängen (Abb. 17).

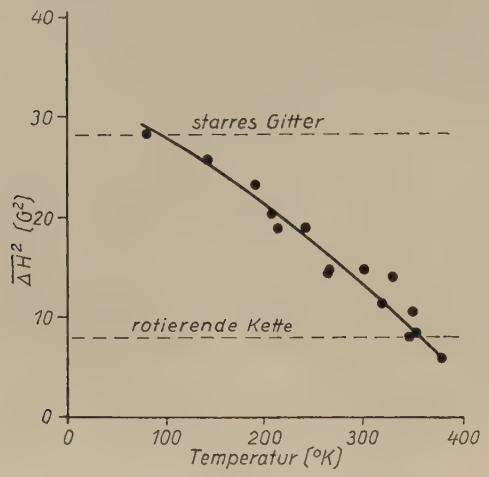


Abb. 16. Experimentell gefundenes zweites Moment für Nylon 6-10 (21)

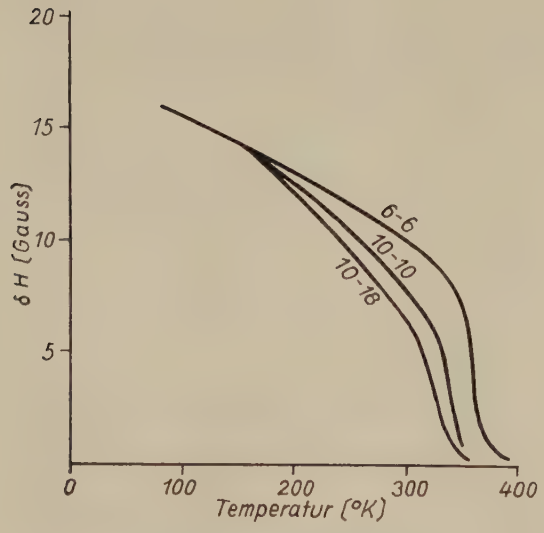


Abb. 17. Linienbreite des Protonensignals in verschiedenen Polyamiden (21)

Hier liegt also ein anderer Mechanismus der inneren Bewegungen zugrunde als bei den Polyäthylenen.

3. Nachweis von Quantenbestrahlungen

Die Wirkungen von Quantenstrahlungen auf Hochpolymere (Röntgen- bzw. γ-Strahlen, Elektronenbeschuß, Neutronen usw.) werden bereits seit längerer Zeit mit verschiedenen Verfahren untersucht und z. T. auch technisch angewandt[12]). Der Primäreffekt besteht in jedem Falle in der Zerstörung einer Bindung. Die entstehenden freien Valenzen können zu neuen Querverbindungen zwischen den verschiedenen Ketten führen, was sich in erhöhter Festigkeit bemerkbar macht; die Ketten können aber auch zerspalten werden. Beide Prozesse werden im allg. gleichzeitig stattfinden; welcher Prozeß dominiert und damit den makroskopischen Eigenschaften der Substanz das Gepräge gibt, hängt von der hochpolymeren Verbindung, von Art und Intensität der Strahlung ab. Wir wollen hier nur auf die Möglichkeiten eingehen, durch Kerninduktion die Bestrahlung selbst und die dadurch verursachten Mikrovorgänge zu untersuchen. Seit 1957 sind etwa 4 Arbeiten (22, 23, 24, 25) hierüber erschienen, die Strahlungseinflüsse auf Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen mit Kerninduktionsmethoden untersuchen. Im einzelnen treten interessante neue Gesichtspunkte auf; ein unmittelbarer Vergleich der Ergebnisse ist jedoch nicht möglich, da die Strahlenbehandlungen unterschiedlich sind und die spezifischen Wirkungen der Strahlenkomponenten noch nicht genügend bekannt sind. Darüber hinaus sind natürlich im allg. die Angaben der wirklich absorbierten Quanten nicht ganz verläßlich.

Fujiwara und Mitarbeiter (32) bestrahlten Polyäthylen in Luft mit Deuteronen. Makroskopisch wurde eine Abnahme des Wasserstoffgehaltes um 2% und eine Gewichtszunahme der Probe (wahrscheinlich durch Oxydation) um 1,03% festgestellt; die Erweichungstemperatur stieg von 105 °C auf mehr als 300 °C. Mittels Kerninduktion wurde der

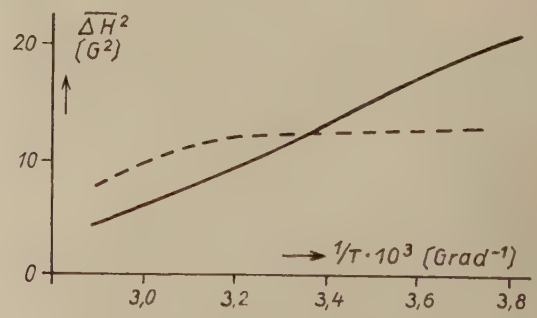


Abb. 18. Zweites Moment des Protonensignals in Polyäthylen (22) ——— unbestrahlt, - - - - - bestrahlt

[12]) Vgl. z. B. die Berichte von *Schurz*, Atomenergie, **1956**, 329 oder *Charlesby*, Nucleonics **1956**, 82.

Anteil der starren Phasen nach den oben behandelten Verfahren bestimmt, sowie das zweite Moment gemessen. Dabei zeigte sich, daß beide Größen bei höheren Temperaturen durch Bestrahlung zunehmen, unterhalb von 40 °C (bis —10 °C wurde gemessen) jedoch für die bestrahlte Probe kleiner sind als für die unbestrahlte, als ob hier durch Quantenabsorption eine größere Beweglichkeit entstanden wäre (Abb. 18). *Fuschillo* und *Sauer* (24, 25) arbeiteten mit Neutronenbestrahlung (bis $8 \cdot 10^{18}$ N/cm²) und γ-Strahlen von Co^{60} (bis 10^8 Röntgen). Bei normaler Zimmertemperatur tritt (Abb. 19) bei kleinen Neutronendosen eine Abnahme des starren An-

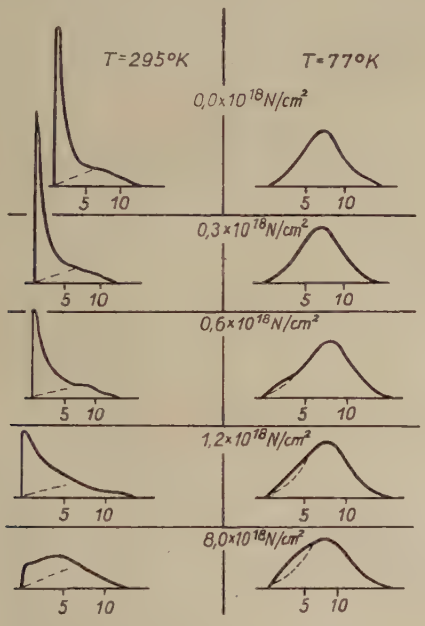


Abb. 19. Auswirkung der Reaktor-Strahlung auf die Protonensignale [differenzierte Signale in Polyäthylen (25)]

teils ein, der durch Verkürzungen der Kettenlängen erklärt wird. Bei stärkerer Bestrahlung nimmt die Bildung neuer Vernetzungspunkte überhand. Sowohl die Zunahme der Vermehrung als auch die mittlere Kettenlänge, die an bestimmten Bewegungsformen beteiligt ist, kann aus den aus dem Temperaturverlauf berechenbaren Aktivierungsenergien abgeschätzt werden (vgl. Gln. [29, 30, 31]!).

Ähnliche Beobachtungen teilt *Kusumoto* (23) von Polytetrafluoräthylen (Deuteronenbeschuß) mit.

Während in den bisher zitierten Untersuchungen sehr intensive Strahlungsquellen (Zyklotron, Reaktor) verwendet wurden, steht uns in Leipzig nur eine sehr kleine Quelle zur Verfügung: ein Radium-Präparat von etwa 30 mC, um das die Proben (etwa je 0,3 cm³ luftdicht in ein Glasröhrchen eingeschlossen) in etwa 2 cm Abstand angeordnet waren. Es war nur die γ-Kompo-

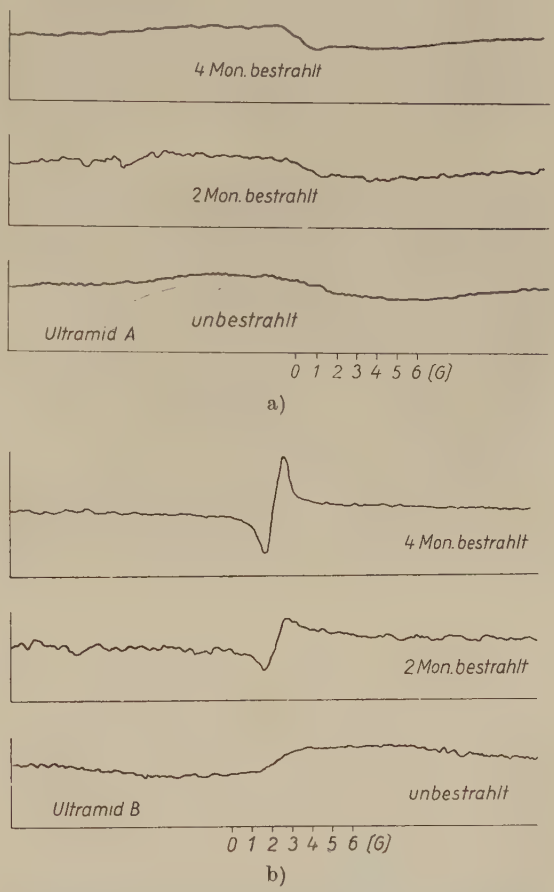


Abb. 20. Protonensignale in Ultramid-A und Ultramid B bei verschiedener Bestrahlungsdauer

nente der Radium-Strahlung wirksam, über die Anzahl der tatsächlich absorbierten γ-Quanten können keine genauen Aussagen gemacht werden; sicher ist jedoch, daß die Strahlendosis selbst bei den langen Expositionsdauern noch unterhalb der bisher betrachteten lag (schätzungsweise aus der Geometrie und dem Absorptionsquerschnitt bei 6monatiger Bestrahlung 10^{16} Quanten).

Wir untersuchten zunächst eine größere Anzahl von Hochpolymeren (z. B. PVC, Polyvinylalkohol, Oppanol C-KW 120, Oppanol P 50, Polytetrafluoräthylen, Lupolen H, u. a.); nach zweimonatiger Bestrahlung konnten wir jedoch nur bei zwei Proben,

Ultramid A und Ultramid B[13]) einen meßbaren Effekt feststellen; wir beschränkten uns daher auf diesen beide Stoffe. Das Ergebnis ist in Abb. 20 und die aus den Linien berechneten zweiten Momente in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Bestrahlungsdauer	Ultramid A $\overline{\Delta H^2}$	Ultramid B $\overline{\Delta H^2}$
0 Monate	14,3 G^2	16,0 G^2
2 Monate	13,7 G^2	11,88 G^2
4 Monate	13,41 G^2	8,7 G^2
6 Monate	0,07 G^2	0,07 G^2

Die Anfangswerte liegen in dem Bereich, der für Polyamide bei normaler Zimmertemperatur zu erwarten sind (vgl. [32, 33] und folgende Ausführungen). Sowohl aus der Kurvenform als auch aus den zweiten Momenten geht eindeutig hervor, daß die starre Phase durch die γ-Bestrahlung immer mehr zerstört wird; es ist anzunehmen, daß die erhöhte innere Beweglichkeit den verkürzten Kettenlängen zuzuschreiben ist.

Während bei unbestrahltem Ultramid A z. B. die bewegliche Phase bei normaler Temperatur nur 2,5% ausmacht und auch bei 70°C nur bis zu 6,7% ansteigt (Abb. 21), ist

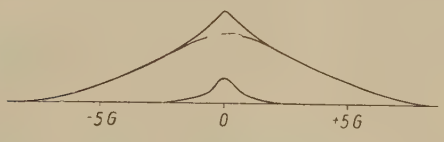


Abb. 21. Starre und bewegliche Phase Protonensignal bei Ultramid-A bei 80,5°C

in den bestrahlten Proben kein starrer Anteil mehr feststellbar. Andere Eigenschaften (dielektrische und mechanische) konnten bisher noch nicht untersucht werden; dazu reicht die Probengröße bei der kleinen Strahlungsquelle nicht aus. Visuell (Verfärbung o. ä.) ließen sich noch keine wesentlichen Veränderungen der Proben feststellen.

Die Temperaturabhängigkeit der zweiten Momente ist in Abb. 22 wiedergegeben; charakteristisch ist bei den unbestrahlten Proben ein relativ rascher Sprung in dem untersuchten Bereich, über den jedoch ohne weitere Anhaltspunkte noch nicht wesentlich Neues ausgesagt werden kann.

[13]) Diese Proben erhielten wir freundlicherweise durch Vermittlung von Herrn Prof. *Holzmüller* und Herrn Dr. *Tautz*.

Ich möchte Frl. *D. Dietze* für die Durchführung und Auswertung der Messungen danken.

Obwohl diese Untersuchungen noch nicht vollständig abgeschlossen sind, zeigen sie doch einige Besonderheiten. Während bei intensiveren Strahlungsquellen bisher durchweg eine stärkere Vernetzung beobachtet wurde[14]), zeigen sich in unserem Falle auch bei längerer Bestrahlung keine Andeutungen in dieser Richtung. Es scheint also, daß nicht nur die absorbierte Quantenzahl, sondern

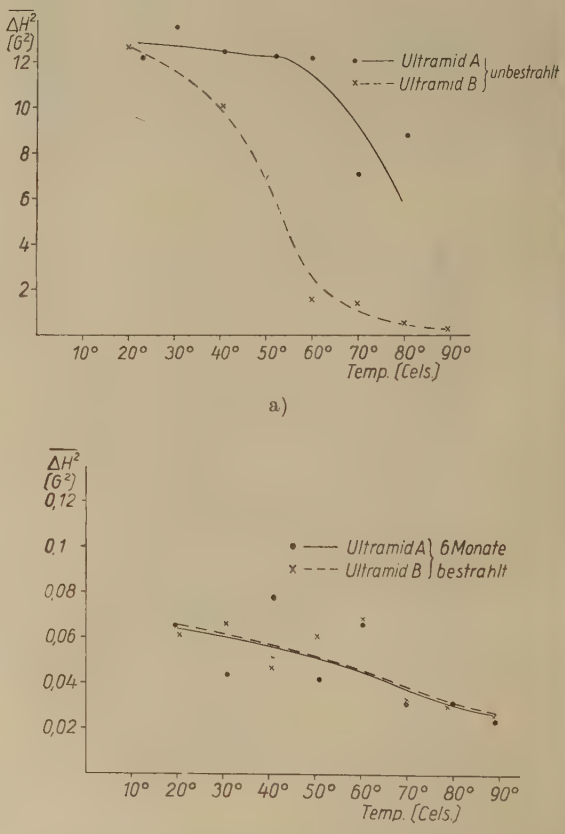


Abb. 22. Zweite Momente von Protonensignalen in Ultramid-A und -B
a) unbestrahlt; b) 6 Monate bestrahlt

auch die Intensität entscheidend für den resultierenden Effekt ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß Querverbindungen zwischen den Kettenmolekülen entstehen, wird größer werden, wenn zwei Quanteneffekte möglichst gleichzeitig an benachbarten Stellen der Probe auftreten. Diese Überlegung legt obige Vermutung nahe. Doch zur Bestätigung muß noch mehr Beobachtungsmaterial gesammelt werden; hierfür scheinen vor allem Kern-

[14]) Dies wurde – zwar nur aus mechanischer Relaxation – auch an dem verwandten 6-6-Nylon beobachtet (*Deeley, Woodward, Sauer*, J. appl. Phys. **28**, 1124, 1957).

induktionsuntersuchungen geeignet, da sich damit – wie unsere Messungen zeigen – bereits sehr schwache Bestrahlungseffekte nachweisen lassen.

Auf die Beobachtung, daß die zweiten Momente nach erfolgter Erwärmung sich z. T. änderten, sei hier nur am Rande hingewiesen. Wir haben derartige Temperungseffekte noch nicht näher untersucht.

Eine Erscheinung wurde bei den bisher zitierten Arbeiten über Strahlungseffekte noch nicht berücksichtigt: Die durch Herausschlagen etwa von Protonen entstehenden freien Valenzen bzw. Radikale sind paramagnetisch; ihre Momente sind rd. 2000mal größer als die Kernmomente und können daher beträchtlichen Einfluß auf die Linienform der Kerninduktionssignale haben, nicht allein durch ihre Existenz, auch durch ihre Beweglichkeit (Platzwechselvorgänge u. ä.). bestrahlten Stoffe verringern oder beseitigen lassen. Von dieser Seite her wäre auch zu vermuten, daß die Temperatur, bei der die Bestrahlung durchgeführt wird, die Art des Strahleneffektes (Vernetzung oder Zerkleinerung der Ketten) beeinflußt.

Auf diesem Gebiete sind vorläufig nur die ersten Schritte gemacht worden, und es konnten hier nicht viel mehr als Hinweise gegeben werden, welche Probleme mit Kerninduktionsverfahren, natürlich zusammen mit anderen Methoden, gelöst werden können.

4. Untersuchung der Polymerisation

Die allgemeinen Möglichkeiten der Kerninduktion bei der Verfolgung der Polymerisationsprozesse wollen wir am speziellen Beispiel der Epoxydharzhärtung erläutern (28). Die chemischen Prozesse selbst sollen uns in

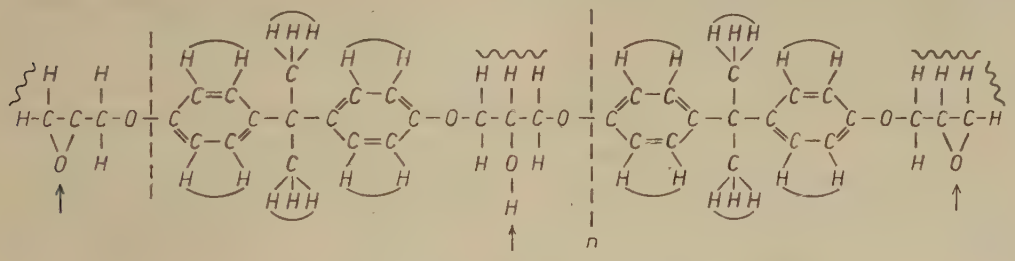


Abb. 23. Schema des Epoxydharz-Moleküls

Derartige Radikale haben z. T. beträchtliche Lebensdauern. *Uebersfeld* und *Combrisson* (26, 27) wiesen sie nach durch Beobachtung der paramagnetischen Elektronenresonanz in bestrahlten Gläsern, aber auch in Plexiglas, Polyäthylen, Polyamiden u. ä. Die Strahlendosis lag bei etwa 10^7 R (komplexe Reaktorstrahlung); die Radikale konnten noch 4 h nach Beendigung der Bestrahlung nachgewiesen werden. In Plexiglas wurde eine Abnahme des Signals erst nach 15 Tagen beobachtet. Die Stabilität der paramagnetischen Radikale hängt dabei stark von der Kristallinität der Probe ab. Die Elektronenresonanzsignale zeigten teilweise eine Struktur, welche von *Uebersfeld* als Wechselwirkung zwischen Elektronenmomenten und Kernmomenten gedeutet wurde.

Bei unseren Messungen mit den schwachen Intensitäten dürften derartige Einflüsse eine geringere Rolle spielen; bei hohen Bestrahlungsintensitäten müßte aber zumindest die Möglichkeit solcher Einflüsse in Erwägung gezogen werden. Die Konzentration der Radikale müßte sich dann durch Temperung der diesem Zusammenhang weniger interessieren[15]). Wir verwendeten dieses System, da es bei normaler Zimmertemperatur aushärtet[16]).

Die Grundmoleküle haben die in Abb. 23 angegebene Form; n hat Werte in der Größenordnung von 10. Bei vollkommen starrem Gitter kann man das zweite Moment aus den Beiträgen der einzelnen Protonengruppen additiv zusammensetzen. Die größten Anteile stammen von den durch ⌒ verbundenen Wasserstoffkernen und können nach [19] bzw. [20] berechnet werden. Für die CH_3-Gruppe ergibt sich daraus rd. 24 G^2, für die H—H-Gruppe an Benzol (Abstand rd. $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm) rd. 3 G^2 und für die restlichen

[15]) Vgl. hierzu *Kennebley*, Zur Kinetik der Härtung von Epoxyd-Harzen, Kunststoffe **(47)** 693, (1957), oder die Monographie von *Lee, Neville*, Epoxy Resins, (London 1957).

[16]) Die Epoxyd-Harze wurden vom Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin, freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Die verwendeten Typen *AG*[11] und *AG*[66] sind kalthärtende Gießharze; der Härter *AH 5* ist ein aliphatisches Polyamin.

Protonen etwa 4 G^2; hierbei sind abschätzbare zwischenmolekulare Anteile mit enthalten. Als Gesamtmoment wäre demnach

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{6}{20} \cdot 24\,G^2 + \frac{8}{20} \cdot 3\,G^2 + \frac{6}{20} \cdot 4\,G^2 \simeq 10\,G^2$$

zu erwarten.

Im Anfangsstadium ist die Mischung aus Harz und Härter zähflüssig; die einzelnen Gruppen sind relativ frei beweglich, wir erhalten eine sehr schmale Absorptionslinie der Protonen. Doch bereits wenige Minuten nach Ansetzen der Mischung tritt eine Verbreiterung des Signales ein, so daß es nicht mehr oszillographisch, sondern nur noch mit differentieller Abtastung beobachtet werden kann. Dieser erste Härtungsprozeß scheint nach etwa 2 h beendet und führt zu einem Moment von rd. 1,6 G^2. Danach bleibt die Linienform längere Zeit annähernd konstant; die zweite Verbreiterung beginnt etwa nach 20 h und führt nach weiteren 3 h zu $\overline{\Delta H^2}$ = 11 G^2 (Kurve 1 in Abb. 24).

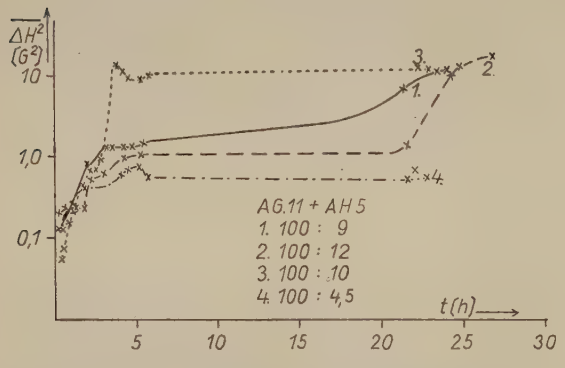


Abb. 24. Zweites Moment von Protonensignalen in Epoxydharz in Abhängigkeit von der Härtungszeit t für verschiedene Mischungsverhältnisse

Man erkennt, daß der erste Prozeß durch Querverbindungen (an den mit → bezeichneten Stellen in Abb. 23) zu einer Versteifung der Längsketten führt; die Behinderung der CH_3-Gruppen-Beweglichkeit erfolgt erst im Endstadium.

Anderes Mischungsverhältnis von Harz und Härter macht sich sofort in einem anderen Kurvenverlauf bemerkbar. Die Richtung dieser Effekte geht an Hand früherer Erörterungen aus den anderen Kurven der Abb. 24 sofort hervor.

Es wäre schön, wenn man in jeder Phase des Polymerisationsprozesses Temperaturkurven aufnehmen könnte, um daraus Aktivierungsenergien zu bestimmen. Das geht aber nicht ohne Störung des Polymerisationsprozesses. Wir haben daher nur den Temperaturgang nach Abschluß der Härtung untersucht (Abb. 25). Aus der annähernd gleichen Neigung (Umwandlung 2. Ordnung) geht hervor, daß die Behinderungspotentiale von der Zusammensetzung ziemlich unabhängig sind.

Schließlich seien noch Untersuchungen er-

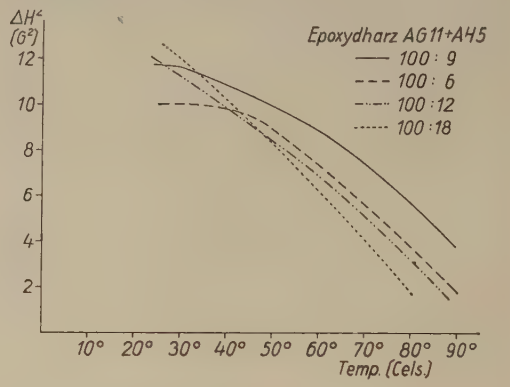


Abb. 25. Temperaturgang des zweiten Momentes in ausgehärtetem Epoxydharz

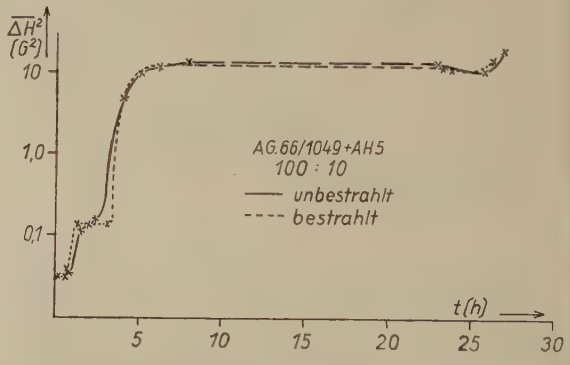


Abb. 26. Einfluß von γ-Strahlung auf den Härtungsprozeß von Epoxydharz

wähnt, bei denen die Härtung bei gleichzeitiger Bestrahlung mit dem im vorigen Abschnitt erwähnten Radiumpräparat erfolgte (Abb. 26). Zunächst sei festgestellt, daß bei der Type AG 66 die Verfestigung der CH_3-Gruppen schon viel früher beginnt. Durch die γ-Bestrahlung wird das Zwischenstadium etwas früher erreicht und länger aufrecht erhalten. Es sieht so aus, als würde der Polymerisationsprozeß erst etwas beschleunigt und dann etwas gehemmt. Interessant ist die Tatsache, daß bei dieser schwachen Bestrahlung von kurzer Dauer ein Effekt nur in der „beweglichen" Phase auftritt. Das könnte in Zusammenhang mit den Überlegungen des vorigen Abschnittes als Auswirkung der größeren „Beweglichkeit der freien Valenzen" gedeutet werden.

Schlußbemerkungen

Wir mußten die Diskussion auf typische Beispiele beschränken, um die grundsätzlichen Möglichkeiten der Kerninduktion herauszustellen. Auf viele Feinheiten der Analyse, die mit speziellen Eigenschaften der technisch wichtigen Hochpolymere zusammenhängen und etwa für den Herstellungsprozeß wichtig sind, mußten wir verzichten. Das ganze Anwendungsgebiet ist voll in der Entwicklung, und es ist noch nicht vollständig zu übersehen, welche Möglichkeiten sich weiterhin eröffnen werden.

Zusammenfassung

Zunächst werden kurz die theoretischen und experimentellen Grundlagen der Kerninduktionsmethode behandelt. Dabei werden vor allem die bei Hochpolymeren wichtigen Relaxationserscheinungen untersucht, bei denen die Spin-Spin-Wechselwirkung eine entscheidende Rolle spielt.

Nach kurzer Behandlung der Ergebnisse der Theorie der 2. Momente von *Ramsay* und der Linienformen in Flüssigkeiten nach *Bloembergen* werden zunächst am Kautschuk als Modellsubstanz die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten diskutiert: Temperatureinflüsse, Auswirkung der Vulkanisation, durch Quellungen hervorgerufene Strukturänderungen, Einflüsse von Füllstoffen und Verstreckungen. Dabei zeigt sich, daß unter gewissen Umständen aus dem Verhalten der Signalformen Rückschlüsse auf Behinderungspotentiale, Orientierungsgrad usw. gezogen werden können.

Die Möglichkeit, über Koexistenz verschiedener Phasen, etwa im Polytetrafluoräthylen, zu entscheiden, wird anschließend untersucht. Desgleichen werden Besonderheiten anderer Hochpolymerer (Polyamide) kurz gestreift. Danach wird über Untersuchungen an bestrahlten (Gamma-Strahlung) Polyamiden berichtet. Ein Vergleich mit bereits veröffentlichten Daten anderer Autoren legt den Schluß nahe, daß nicht allein die Strahlendosis, sondern vor allem die Dosisleistung entscheidend für die Auswirkung auf die Stoffstruktur ist. An Epoxydharzen wurden die Polymerisationsvorgänge verfolgt; dabei konnten aus dem zeitlichen Verlauf der Linienbreitenänderungen Rückschlüsse auf den Polymerisationsprozeß selbst gewonnen werden.

Dieses Anwendungsgebiet der Kerninduktionsmethode ist noch in voller Entwicklung begriffen. Die erläuterten Beispiele können nur einen unvollständigen Überblick über den Anwendungsbereich bringen.

Schrifttum

1) *Bloch, F.*, Phys. Rev. **70**, 460–473 (1946); *Bloch, F., W. W. Hansen*, and *M. Packard*, Phys. Rev. **69**, 127 (1946) L.; Phys. Rev. **70**, 474–485 (1946).

2) *Purcell, E. M., H. C. Torrey*, and *R. V. Pound*, Phys. Rev. **69**, 37 (1946) L.

3) *Andrew, E. R.*, Nuclear magnetic resonance (Cambridge 1955).

4) *Grivet, P.*, La résonance paramagnétique nucléaire. Moments dipolaires et quadripolaires (Paris 1955).

5) *Lösche, A.*, Kerninduktion (Berlin 1957).

6) *Gutowsky, H. S.*, and *C. J. Hoffman*, J. Chem. Phys. **19**, 1259–1267 (1951).

7) *Bloembergen, N.* Nuclear magnetic relaxation (Utrecht 1948).

8) *Van Vleck, J. H.*, Phys. Rev. **74**, 1168–1183 (1948).

9) *Gutowsky, H. S., G. E. Pake*, and *R. Bersohn*, J. Chem. Phys. **22**, 643–650 (1954).

10) *Gutowsky, H. S.*, and *G. E. Pake*, J. Chem. Phys. **18**, 162–170 (1950).

11) *Alpert, N. L.*, Phys. Rev. **75**, 389–412 (1949).

12) *Gutowsky, H. S.*, and *L. H. Meyer*, J. Chem. Phys. **21**, 2122–2126 (1953).

13) *Gutowsky, H. S., A. Saika, M. Takeda, D. E. Woessner*, J. Chem. Phys. **27**, 534–542 (1957).

14) *Cohen-Hadria, A.* et *R. Gabillard*, Comptes Rendues **234**, 1877–1879, 1952.

15) *Holroyd, L. V., R. S. Codrington, B. A. Mrowca*, and *E. Guth*, J. appl. Phys. **22**, 696–705 (1951).

16) *Honnold, V. R., F. McCaffrey*, and *B. A. Mrowca*, J. appl. Phys. 1219–1223 (1954).

17) *Oshima, K.*, and *H. Kusumoto*, J. Chem. Phys. **24**, 913 (1956) L.

18) *Wilson, C. W.*, and *G. E. Pake*, J. Polym. Sci. **10**, 503–505 (1953) L.

19) *Wilson, C. W.*, III, and *G. E. Pake*, J. Chem. Phys. **27**, 115–122 (1957).

20) *Rempel, R. C., H. E. Weaver, R. H. Sands*, and *R. L. Miller*, J. appl. Phys. **28**, 1082–1089 (1957).

21) *Slichter, W. P.*, J. appl. Phys. **20**, 1099–1103 (1955).

22) *Fujiwara, S., A. Amamiya*, and *K. Shinohara*, J. Chem. Phys. **26**, 1343 (1957) L.

23) *Kusumoto, H.*, J. phys. Soc. Japan **12**, 826 (1957).

24) *Fuschillo, N.*, and *J. A. Sauer*, J. Chem. Phys. **26**, 1348 (1957) L.

25) *Fuschillo, N.*, and *J. A. Sauer*, J. appl. Phys. **28**, 1073–1081 (1957).

26) *Combrisson, J., J. Uebersfeld*, Comptes Rendues **238**, 1397 (1954).

27) *Uebersfeld, J.*, Comptes Rendues **239**, 240 (1954).

28) *Lösche, A.*, Arch. Sci. **10**, 197 (1957).

Weitere Literaturhinweise

Banas, E. M., B. A. Mrowca, and *E. Guth*, Phys. Rev. **98**, 265 (1955) A.

Holroyd, L. V., B. A. Mrowca, and *E. Guth*, Phys. Rev. **79**, 1026 (1950) (L).

Honnold, V. R., F. McCaffrey, and *B. A. Mrowca*, Phys. Rev. **94**, 1414 (1954) (A).

Lowe, I. J., L. O. Bowen, and *R. E. Norberg*, Phys. Rev. **100**, 1243 (1955) (A).

Mrowca, B. A., and *L. V. Holroyd*, Phys. Rev. **81**, 303 (1951) (A).

Mrowca, B. A., L. V. Holroyd, and *E. Guth*, Phys. Rev. **79**, 1026–1027 (1950) (L).

Newman, R., J. Chem. Phys. **18**, 1303–1304 (1950) L.

Odajima, A., J. Sohma, and *M. Koike*, J. Chem. Phys. **23**, 1959–1960 (1955) L.

Powles, J. G., Arch. Sci. **9**, 182–189 (1956).

Smith, J. A. S., Disc. Farad. Soc. **19**, 207–215 (1955).

Wilson III, *C. W.*, and *G. E. Pake*, Phys. Rev. **89**, 896 (1953) (A).

Lösche, A., Exp. Technik Phys. **4**, 168 (1956) (A).

Diskussion, Leitung: *F. H. Müller* (Marburg)

A. Lösche (Leipzig):

Einleitende Bemerkungen

Das Wesentliche und Besondere an der Kernresonanz bei Heranziehung zur Strukturaufklärung ist die Tatsache, daß die Eingriffe in die Probe denkbar klein sind. Wenn ich vom Umklappen und Ähnlichem sprach, dann bedeutet das hier nicht ein Umklappen von Segmenten oder elektrischen Dipolen, also Atomgruppen oder Lageveränderung einzelner Atome. Nur die Kernmomente klappen um. Und die Kopplung zwischen Kern und Elektronenhülle ist bei Hochpolymeren denkbar schwach. Durch das Umklappen der Kernmomente wird also der Ordnungszustand in der Probe nicht beeinflußt. Man könnte deshalb Kernresonanzmessungen bei beliebigen sonstigen Beanspruchungen, z. B. während einer Verstreckung, durchführen.

Man könnte glauben, daß die Messung der Suszeptibilität der Kernspins im Magnetfeld gleiche Aussagen liefern müßte. Diese ist aber im günstigen Fall – für die Protonen im Wasser – von der Größenordnung 10^{-10}. Das Wesentliche an der Kerninduktion ist somit, daß erst der *Resonanzeffekt* die Methode *so empfindlich* werden läßt, daß man damit Ergebnisse erzielen kann.

In weiteren Punkten möchte ich nochmals herausstellen: Wesentlich ist, daß man die Wechselwirkung auf den Bereich der magnetischen Dipol-Dipolkopplung zurückführen kann. Hierbei verlaufen die Einflüsse auf die mittlere Linienbreite proportional mit r^{-6}. Man kann also wirklich von Gruppeneigenschaften sprechen, da nur die nächsten Nachbarn zusammenwirken. Und damit besteht die Möglichkeit, die Überlegungen auf Hochpolymere anzuwenden, den in diesen Makromolekülen vorkommenden einzelnen Molekülgruppen, z. B. CH_3, bestimmte Momente zuzuordnen, diese einerseits theoretisch zu berechnen und andererseits ihren Wert experimentell nachzuprüfen. Auf eine Einschränkung sei jedoch hingewiesen. Man kann aus einer Messung nicht sofort Rückschlüsse auf die Molekularvorgänge ziehen. Man muß eine Reihe bestimmter Modelle aufstellen und durchrechnen.

Durch Vergleich mit dem Experiment kann man nachträglich feststellen, welches Modell am besten paßt und welche Struktur-Parameter die experimentellen Werte am besten wiedergeben. Die Methode kann also nicht in jedem Fall für sich allein angewendet werden, sondern muß sich auf alle Fälle auf andere Meßverfahren zusätzlich stützen.

Viele mit den Methoden angreifbare Fragen wurden noch nicht bearbeitet. Der Grund liegt *nur darin*, daß die Methode noch jung ist. Auch mit der hier im Prinzip ganz ähnlichen *Elektronenresonanz* wird sich viel interessantes Neues ergeben, die Feststellung von freien Radikalen, z. B. beim Polymerisationsprozeß, und Aussagen über deren mittlere Lebensdauer.

Hinweisen möchte ich auf einige zur Zeit in Leipzig laufende Messungen, bei denen Grenzflächenerscheinungen, Adsorption an hochdispersen Systemen, untersucht werden. Aus den ermittelten Relaxationszeiten sind Aussagen über Beweglichkeit und Festigkeit der monomolekularen Schichten des Wassers auf dem Aluminiumoxyd, sowie über Austauschgeschwindigkeiten mit darüberliegenden Wasserschichten erzielbar. Ähnliches könnte bei Polymerisationsprozessen, aber auch bei Wechselwirkung Hochpolymerer und Weichmacher und bei der Quellung wesentlich werden.

Die übrigen Probleme wurden im Vortrage behandelt.

Aus dem Institut für physikalische Chemie und theoretische Hüttenkunde, Techn. Hochschule Aachen

Kernmagnetische Resonanzmessungen an weichgemachtem Polystyrol[1])

Von R. Kosfeld und E. Jenckel

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Mai 1959)

Die Struktur und die molekulare Beweglichkeit bestimmen in der Hauptsache die makroskopischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe. In vielen Fällen ist es aber schwierig, eine detaillierte Aussage über die molekularen Vorgänge zu erhalten. So ist z. B. das Verhalten des Weichmachers im Polymeren bisher nicht befriedigend geklärt. In der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zur Klärung des Weichmacherverhaltens unterhalb der Einfriertemperatur (Glastemperatur) gegeben werden.

Experimentelle Methode

In den wenigen Jahren seit der Entwicklung der kernmagnetischen Resonanzabsorption sind mit ihrer Hilfe schon zahlreiche Beiträge zur Erforschung der Struktur und molekularen Beweglichkeit von Festkörpern gegeben worden. Es war daher zu erwarten, daß man einen Einblick in das Verhalten des Weichmachers im Polymeren durch kernmagnetische Resonanzmessungen gewinnen kann.

Wir haben apparativ die Autodyn-Methode nach einem Vorschlag von *Hopkins*[2]) ange-

[1]) Auszug aus der Diss. *Kosfeld*, (Aachen 1958). Ausführlicher Bericht in Z. Elektrochem. (in Vorb.).

[2]) *Hopkins*, N. J. Rev. Sci. Instr. **20**, 401 (1949).

wandt. Die Probe befindet sich in einem homogenen Magnetfeld in einer Spule, deren Achse senkrecht zu den Feldlinien des Magnetfeldes gerichtet ist. Diese Spule ist Teil eines Schwingkreises, der auf eine Resonanzfrequenz von 20 MHz abgestimmt ist. Das

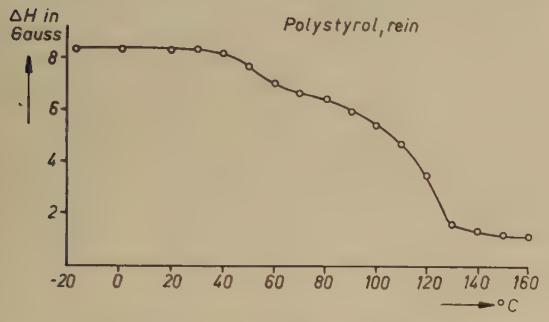


Abb. 1. Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur bei Polystyrol

Magnetfeld wird niederfrequent mit 25 Hz moduliert. Zudem kann das homogene Magnetfeld linear über einen Bereich von etwa 80 Gauß verändert werden. Durchläuft das homogene Feld die Resonanzlage der Protonen, die durch die Beziehung $\omega = \gamma H$ gegeben ist, so absorbiert die Probe HF-Energie, und die Amplitude der HF-Schwingung wird geändert. Da das Magnetfeld niederfrequent moduliert ist, enthält die HF-Schwingung auch eine niederfrequente Komponente. Diese wird verstärkt und zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses einem Schmalbandverstärker mit anschliessendem phasenempfindlichen Gleichrichter zugeführt. Ein geeigneter Linienschreiber als Anzeigeinstrument schreibt die differenzierte Absorptionskurve auf.

Einfluß der Molekularbewegung auf die Absorptionskurve

Bei der kernmagnetischen Resonanzabsorption hängen die Linienbreite und die Gestalt der Absorptionskurve bei Festkörpern stark von der Temperatur ab. Bei einer Erhöhung der Temperatur werden die Linien schmaler. Dieses ist vor allem bei hochpolymeren Stoffen ausgeprägt.

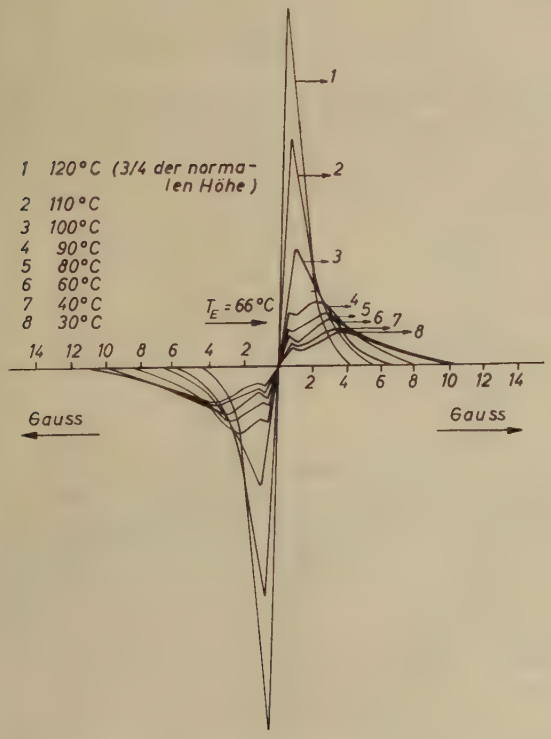


Abb. 2. Verlauf der differenzierten Absorptionskurven des Systems Polystyrol mit 5,5% Methylenchlorid. Parameter ist die Temperatur. Ordinate in willkürlichen Einheiten

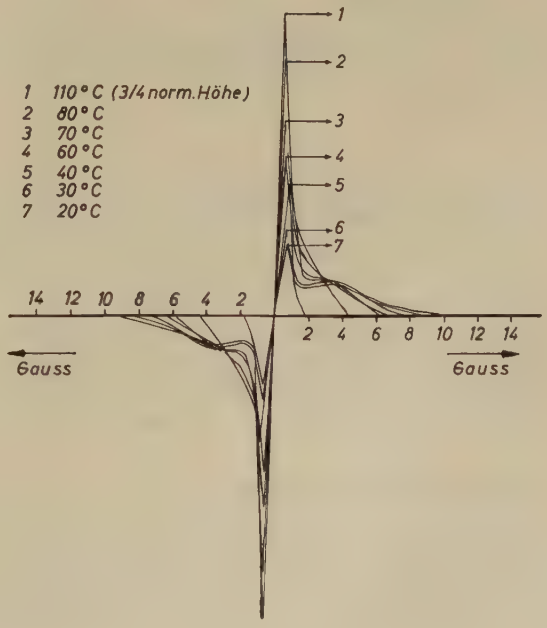


Abb. 3. Verlauf der differenzierten Absorptionskurven des Systems Polystyrol mit 10,8% Cyclohexan. Parameter ist die Temperatur. Ordinate in willkürlichen Einheiten

Aus theoretischen Untersuchungen[3]) und zahlreichen Experimenten wissen wir, daß die Molekularbewegung eine Ursache für den großen Unterschied zwischen Festkörper und Flüssigkeit im kernmagnetischen Resonanzexperiment ist. Während die Linienbreiten für Flüssigkeiten nur Bruchteile eines Gauß betragen, findet man bei Festkörpern Linienbreiten von mehreren Gauß.

Linie auf. In den Abb. 2 und 3 sind die differenzierten Absorptionskurven für die Systeme Polystyrol mit 5,5% Methylenchlorid und Polystyrol mit 10,8% Cyclohexan aufgezeichnet. Parameter ist in beiden Fällen die Temperatur. Die entsprechende Darstellung der Linienbreite als Funktion der Temperatur ist in den Abb. 4 und 5 gegeben.

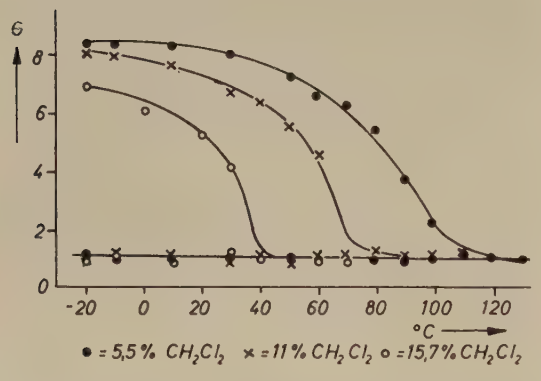


Abb. 4. Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur beim System Polystyrol-Methylenchlorid (CH_2Cl_2). △ = 5,5% CH_2Cl_2; × = 11% CH_2Cl_2; ○ = 15,7% CH_2Cl_2

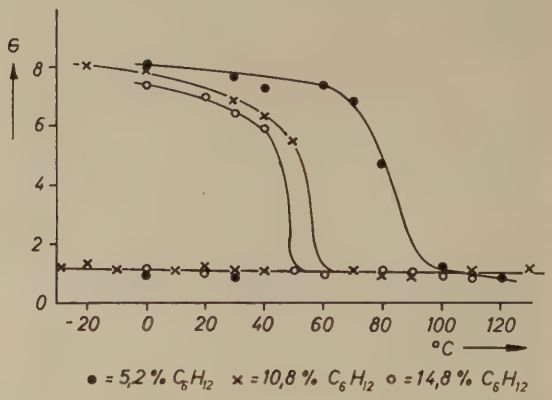


Abb. 5. Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur beim System Polystyrol-Cyclohexan (C_6H_{12}). △ = 5,2% C_6H_{12}; × = 10,8% C_6H_{12}; ○ = 14,8% C_6H_{12}

Besteht nun ein System aus einem festen und einem flüssigen Anteil, so zeigt das Kernresonanzspektrum eine breite und eine schmale Linie, die einander überlagert sind. Hierdurch hat man die Möglichkeit, den beweglichen oder flüssigkeitsähnlichen neben dem starren Anteil zu bestimmen. Dieser Gesichtspunkt liegt unseren Messungen zugrunde.

Experimentelle Ergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit hochpolymerer Stoffe ist schon verschiedentlich untersucht worden[4]). Für das in unseren Versuchen benutzte Polystyrol ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite in Abb. 1 dargestellt.

Wird nun zum Polymeren Weichmacher gegeben, so tritt, wenn man die Linienbreite als Funktion der Temperatur beobachtet, neben der breiten eine schmale überlagerte

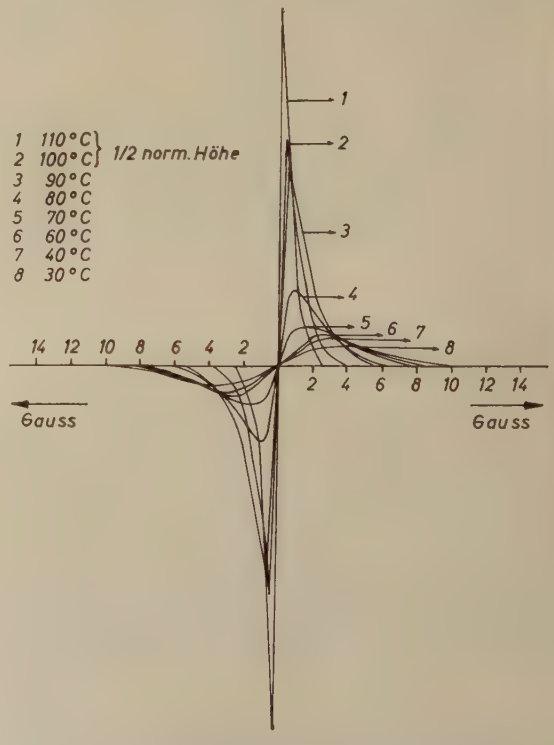


Abb. 6. Verlauf der differenzierten Absorptionskurven des Systems Polystyrol mit 21,5% Tetrachlorkohlenstoff. Parameter ist die Temperatur. Ordinate in willkürlichen Einheiten

[3]) *Bloembergen, N., E. M. Purcell* u. *R. V. Pound*: Phys. Rev. **73**, 679 (1948).

[4]) Siehe z. B. *Holroyd, L. V., R. S. Codrington, B. A. Mrowca* u. *E. Guth*,: J. Appl. Phys. **22**, 696 (1951) oder *J. G. Powles*: Proc. Phys. Soc. B. **69**, 281 (1956).

Es ist hier deutlich zu erkennen, daß die Linienbreite der breiten Absorptionslinie mit sinkender Temperatur zunimmt, während die schmale überlagerte Komponente ihre Linienbreite nicht wesentlich ändert. Aus diesem experimentellen Befund wurde vermutet, daß die schmale Komponente vom reinen Weichmacher herrührt. Eine Bestätigung dieser Annahme konnte durch das System Polystyrol-Tetrachlorkohlenstoff gegeben werden, da der protonenfreie Weichmacher kein Absorptionssignal liefert. Im gesamten von uns bisher untersuchten Konzentrationsbereich war neben der breiten keine schmale überlagerte Linie festzustellen. Dieses Ergebnis haben wir in den Abb. 6 und 7 wiedergegeben.

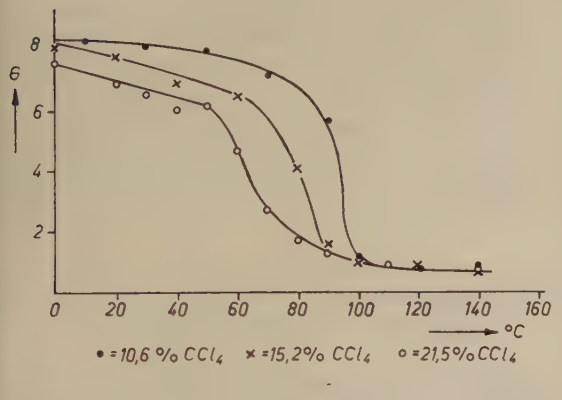


Abb. 7. Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur beim System Polystyrol-Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4). △ = 10,6% CCl_4; × = 15,2% CCl_4; ○ = 21,5% CCl_4

Wir entnehmen daher dem experimentellen Ergebnis, daß auch noch im glasigen Zustand des Systems der Weichmacher sich zum Teil in *flüssigkeitsähnlicher* Bewegung befindet. Mit größer werdendem Abstand von der Glastemperatur nimmt zwar die Intensität der schmalen Komponente ab, aber ihre Linienbreite nur wenig zu. Das heißt aber, daß mit sinkender Temperatur immer mehr Weichmachermoleküle unbeweglicher werden.

Aus diesen Versuchen ziehen wir den Schluß, daß im System Polymer-Weichmacher noch unterhalb der Einfriertemperatur ein *flüssigkeitsähnliches* Verhalten des Weichmachers vorliegt. Erst mit sinkender Temperatur nimmt die Beweglichkeit des Weichmachers weiter ab und ist schließlich experimentell nicht mehr deutlich erfaßbar.

Anmerkung bei der Korrektur: Ausführliche Diffusionsmessungen haben immer wieder ergeben, daß unterhalb der Glastemperatur der Diffusionskoeffizient um mehrere Größenordnungen kleiner ist als in der Schmelze. Unsere Messungen ergeben hingegen eine hohe Beweglichkeit der Weichmachermoleküle. Wir kommen zu einer Übereinstimmung mit den Diffusionsmessungen, wenn wir annehmen, daß die Bewegung der Weichmachermoleküle überwiegend die Rotation ist.

G. Rehage (Aachen):

Die Messungen von Herrn *Kosfeld* zwingen vielleicht, umzudenken. Man nahm bisher an, daß beim Einfrieren einer hochmolekularen Lösung die Bewegung der gesamten Phase praktisch erlischt, daß das Lösungsmittel also ebenfalls eingefroren ist. Diese Messungen zeigen nun, daß das hochmolekulare Gerüst schon festliegt, das Lösungsmittel dagegen noch eine gewisse Beweglichkeit besitzt.

Dabei fragt es sich allerdings noch, welcher Art diese Beweglichkeit ist und ob sie mit der glasigen Erstarrung überhaupt etwas zu tun hat.

M. Coenen (Würzburg):

Diese bei Hochpolymeren bisher noch nicht bekannte Eigenschaft kennt man bei anorganischen Oxyd-Gläsern schon lange. Insbesondere Alkaliionen bleiben im erstarrten Glas noch außerordentlich beweglich. Vielleicht ließen sich hier mit Kernresonanzmessungen ähnliche Effekte erwarten.

E. Deeg (Würzburg):

Die hohe Beweglichkeit der Alkaliionen im Silikatglas zeigt sich auch bei der Elektrolyse besonders schön. Man kann z. B. Alkaliionen bevorzugt herauslösen. Das Gerüst bleibt stehen.

H. Thurn (Ludwigshafen/Rhein):

Man braucht gar nicht auf Gläser zurückzugreifen. Das Auftreten zweier Maxima des Verlustfaktors nebeneinander, bei Hochpolymeren mit Weichmacher, wurde schon immer in gleicher Art interpretiert, z. B. von *Würstlin*.

K. A. Wolf (Ludwigshafen/Rhein):

Man findet häufig dielektrisch und mechanisch bei Dispersionsmessungen zwei Anteile nebeneinander, insbesondere, wenn die Systeme nicht ganz durchgemischt oder durchdiffundiert sind bzw. dies aus Gründen der Verträglichkeit oder der Kinetik nicht sein können. Entsprechend muß man das auch bei solchen etwas schwierigen Systemen, wie z. B. Polystyrol plus Weichmacher, erwarten.

R. Kosfeld (Aachen):

Ich muß noch ergänzend darauf hinweisen, daß es sich bei unseren Messungen um niedrige Weichmacherkonzentrationen – 5 oder 10% – handelt. Frühere Messungen an PVC [vergleiche etwa *Würstlin*, Kolloid-Z. **152**, 31 (1957) und **113**, 18 (1949)] ergaben bei diesen Konzentrationen noch keinen meßbaren Effekt. Wir haben ebenfalls einige Messungen an Polyvinylchlorid (PVC) und Polymethacrylsäuremethylester (PMME)

durchgeführt und bei diesen vorläufigen Messungen schon deutliche Effekte in dieser Hinsicht erhalten. Die Untersuchung mit Hilfe der Kerninduktion dürfte empfindlicher sein, und man kann damit in der Klärung dieser Fragen sicherlich weiter kommen als bisher.

F. H. Müller (Marburg/L.):

Ich finde es erfreulich, wenn ein Effekt auf zweierlei unabhängige Art bewiesen werden kann, ganz abgesehen davon, daß die Methode empfindlicher ist. Vor allem aber zeigen die Ergebnisse klar, daß das Auftreten eines sogenannten freien Weichmacheranteils nicht erst bei einer bestimmten stöchiometrischen Konzentration eintritt. Und das scheint mir eine wichtige Klarstellung in einer Frage, die einige Kontroversen in der Literatur verursacht hat.

G. Rehage (Aachen):

Bei der thermodynamischen Behandlung von hochmolekularen glasigen Mischphasen hat man bisher immer angenommen, daß die gesamte Phase, demnach auch das Lösungsmittel, eingefroren ist. Damit ließen sich alle Eigenschaften gut darstellen.

R. Haase (Aachen):

Es kommt natürlich darauf an, wie man den Begriff Phase eigentlich definiert. Definiert man ihn molekularkinetisch durch die Beweglichkeit, dann kann man selbstverständlich sagen, das Lösungsmittel sei noch nicht eingefroren, wenn das Gerüst eingefroren ist. Definiert man den Begriff makroskopisch, d. h. thermodynamisch, so bleibt auch, wenn die Lösungsmittelmoleküle noch beweglich sind, das Ganze eine eingefrorene Phase.

H. Thurn (Ludwigshafen) [mit 3 Abbildungen]:

Wir halten es für besonders erfreulich, daß mit dem Kernresonanzverfahren eine völlig unabhängige Methode vorliegt, mit der man mechanische und dielektrische Ergebnisse kontrollieren und kombinieren kann.

Z. B. weist das *Polyisobutylen* (Abb. 1) zwei große und eine kleine Halbwertsbreitenstufe als Funktion der Temperatur auf. Die großen Stufen wurden mit einer selbstgebauten Apparatur gemessen. Die kleine (in der Abb. 1 rechts oben) wurde mit einem Varian-Spektrographen nachgemessen.

Wir wollen nun das *Temperatur-Frequenzdiagramm* der mechanischen Verlustmaxima betrachten (Abb. 2). In ihm sind die Lagen der einzelnen Maxima, die von verschiedenen Autoren gemessen wurden, aufgezeichnet. Das Polyisobutylen hat bei sehr hohem Molekulargewicht drei Maxima. Der Verlauf der Verschiebungslinien der einzelnen Maxima in diesem Diagramm ist wegen der teilweise starken Überlagerung der einzelnen Maxima bei hohen und bei tiefen Frequenzen als nicht völlig gesichert anzusehen. Dies gilt insbesondere für die Frequenzabhängigkeit des bei den tiefsten Temperaturen liegenden Maximums. Nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse liegt es nahe, dieses bei den tiefsten Temperaturen liegende Maximum der CH_3-Beweglichkeit, das mittlere Maximum der Hauptkettenbeweglichkeit und das bei den höchsten Temperaturen liegende Maximum der Beweglichkeit langer Molekülteile zuzuschreiben. Doch soll dies nur ein Zuordnungsvorschlag mit allen Vorbehalten sein, dessen Aussagen noch durch weitere Untersuchungen zu bestätigen oder abzuändern sind. Man sieht, daß in Abb. 2 jedem Maximum eine Stufe der Kernresonanzhalbwertsbreite entspricht. Wir können nämlich eine solche Kernresonanzhalbwertsbreitenstufe nach Temperatur und Frequenz festlegen, weil jeder Halbwertsbreite nach der Theorie eine gewisse Molekülbewegungsfrequenz

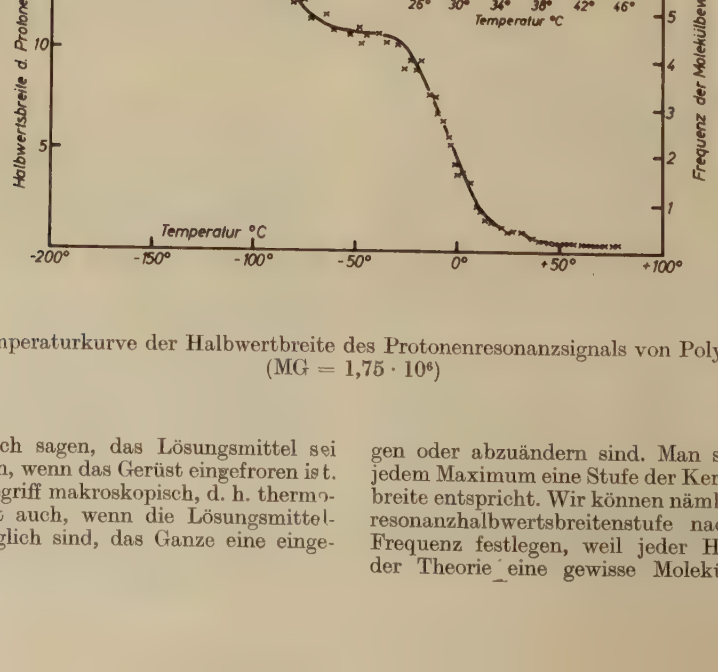


Abb. 1. Temperaturkurve der Halbwertbreite des Protonenresonanzsignals von Polyisobutylen (MG = $1{,}75 \cdot 10^6$)

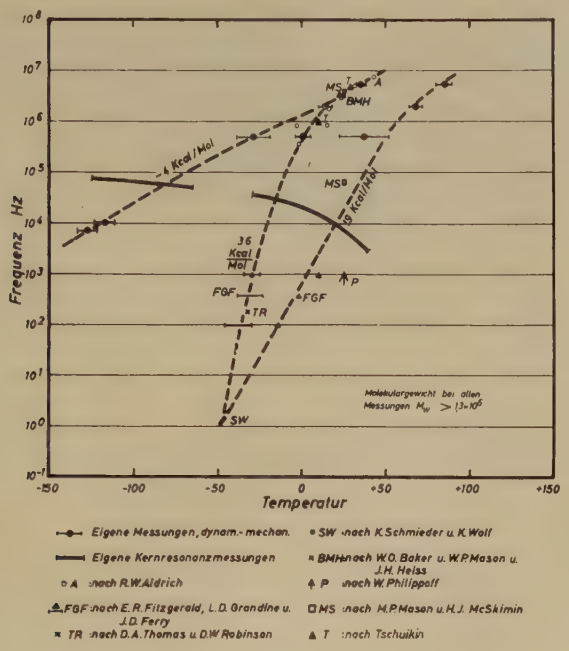


Abb. 2. Temperatur-Frequenzdiagramm der Maxima der mechanischen Verluste von Polyisobutylen mit $MG > 1{,}3 \cdot 10^6$

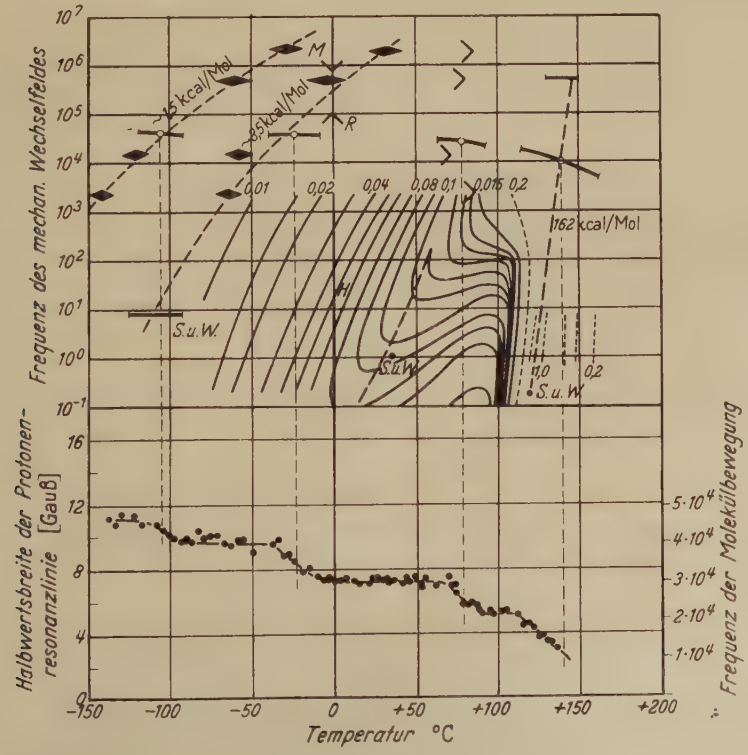


Abb. 3. Polymethacrylsäuremethylester mit etwa 0,2% Feuchtigkeit. – Oben: Verschiebung der mechanischen Verlustmaxima in einem Temperatur-Frequenzdiagramm. – Unten: Temperaturkurve der Protonenresonanz-halbwertbreite

zuzuordnen ist, bei der die Herausmittelung der Spin-Spin-Wechselwirkung eintritt.

Abb. 3 zeigt entsprechende Kurven des *Polymethacrylsäuremethylesters*. Sie wurden an einer Probe gemessen, die längere Zeit bei uns im Labor gelegen und etwas Feuchtigkeit aufgenommen hatte. Wir sehen hier vier Stufen der Kernresonanzhalbwertsbreite und vier mechanische Verlustmaxima, das Hauptmaximum, das bekannte Nebenmaximum und dann bei tiefen Temperaturen noch zwei Nebenmaxima. Wenn wir die Molekülbewegungsfrequenz mit der Kernresonanzhalbwertsbreite in Beziehung bringen, liegen die Stufen etwa vernünftig auf Verschiebungslinien dieser mechanischen Maxima. Ich glaube, es ist im Rahmen dieser Diskussion nicht möglich, auf die Bedeutung der einzelnen Maxima einzugehen. Das zweitunterste Maximum ist wesentlich auf den Wassergehalt der Probe zurückzuführen [siehe auch: *H. Hendus, G. Schnell, H. Thurn* und *K. Wolf*, Ergebn. exakt. Naturwiss. **31**, 220 (1959)].

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. *H. Erbring*-Köln
Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Str. 7, Tel. 873533
Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e. V., Köln-Brück, Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473

Neue Folge Nr. 31 — Juli 1959

XIX. Wissenschaftliche Hauptversammlung in Bad Oeynhausen

am 22./23. Oktober 1959

Wie in den letzten Mitteilungen bereits bekanntgegeben wurde, findet in diesem Jahre die XIX. Hauptversammlung unserer Gesellschaft statt. Wir bitten, bereits jetzt den Termin vorzumerken. Die offiziellen Einladungen werden im Verlaufe des September zur Versendung kommen.

Vorläufiges Programm

(Rednerliste in alphabetischer Reihenfolge)

H. L. Booij

(Laboratorium voor Medische Chemie der Rijksuniversiteit Leiden, Holland)
Zur Kolloidchemie des Protoplasmas und das Problem der Permeabilität

A. Buzagh

(Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Lorand Eötvös-Universität Budapest, Ungarn)
Über die Löslichkeit des Kollagens in verschiedenen Pufferlösungen

D. G. Dervichian

(Institut Pasteur, Service de Biophysique, Paris, Frankreich)
Die Molekularassoziation zwischen Alkoholen und Fettsäuren in wäßrigen Phasen und das Solubilisierungsproblem

J. L. von Eichborn

(Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover, z. Zt. Karlsruhe)
Kolloidkundliche Probleme bei der Sedimentationsanalyse, insbesondere von Böden und deren „Tonfraktion"

M. Gehatia, R. K. Zahn und A. Kleinschmidt

(Hygiene-Institut der Stadt und Universität Frankfurt)
Molekulargewichtsbestimmungen von Desoxyribonukleinsäure in der Ultrazentrifuge

S. J. Gregg

(Department of Chemistry, University of Exeter, England)
The production of highly disperse solids

O. Henning

(Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena)
Untersuchungen über die Gelierung von Seifen mit Kohlenwasserstoffen

U. Hofmann

(Eduard-Zintl-Institut der Techn. Hochschule Darmstadt)
Der Verlauf der Quellung bei Kollagen, Schichtsilikaten, Polyphosphaten und Nukleinsäuren

L. Imre

(Kossuth Lajos Universität Debrecen, Ungarn)
Thema vorbehalten

A. Kleinschmidt, M. Gehatia und R. K. Zahn

(Hygiene-Institut der Stadt und Universität Frankfurt)
Molekulare Morphologie von Desoxyribonukleinsäure

H. Lange

(Henkel & Cie, Grenzflächenchemisches Laboratorium, Düsseldorf)
Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen und Schutzkolloiden auf die Stabilität hydrophober Sole bei hoher Elektrolytkonzentration

M. Martensson

(Institut für Physikalische Chemie der Kgl. Technischen Hochschule, Stockholm, Schweden)
Untersuchungen der Gasadsorption an gesinterten porösen Membranen zum Zwecke der Anreicherung der Uran-Isotope nach dem Gasdiffusionsverfahren

W. Noll, K. Damm und R. Fauss (vorgetragen von **K. Damm**)

(Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, Anorganisches Laboratorium)
Neue Untersuchungen zur Bestimmung von OH- und H_2O-Gehalten in Kieselsäuregelen

H. Pfleger

(Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg)
Kieselsäuresole, als Lösungen zweidimensionaler Hochpolymerer

H. Rechmann

(Titangesellschaft A.G., Leverkusen)
Beitrag zur sedimentationsanalytischen Korngrößenbestimmung im Äquivalentdurchmesserbereich von 0,1 bis 10 μ

R. Rehage

(Institut für theor. Hüttenkunde und physikalische Chemie der Rhein. Westf. Techn. Hochschule Aachen)
Über das Quellungsgleichgewicht und die Quellungsgeschwindigkeit von vernetztem Polystyrol in guten und schlechten Quellungsmitteln

M. M. Samygin

(Universitas Padjadjaran, Fakultas Kedokteran, Indonesien)
Über die Oberflächeneigenschaften des frischen und stabilisierten Latex

W. Scheele

(Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover)
Thema vorbehalten

J. H. Schulman, W. Stoeckenius und L. M. Prince (vorgetragen von **W. Stoeckenius**)

(School of Mines, Columbia University, Rockefeller Institute, New York City und Reichhold Chemicals Inc., Elizabeth New Jersey, USA.)
The mechanisms of formation and structure of microemulsions by electron microscopy

J. Stauff

(Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt)
Thema vorbehalten

M. Ulmann und M. Richter

(Institut für Ernährung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin)
Die papierchromatographische Trennung von Stärkekomponenten

R. K. Zahn, A. Kleinschmidt und M. Gehatia

(Hygiene-Institut der Stadt und Universität Frankfurt)
Biochemisches Verhalten von Desoxyribonukleinsäure

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *H. Erbring*, Köln-Brück, Wiehler Straße 7

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: Das Relaxationsverhalten der Materie

2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 165)*
IV, 142 Seiten mit 149 Abbildungen. 1959. Kart. DM 20,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

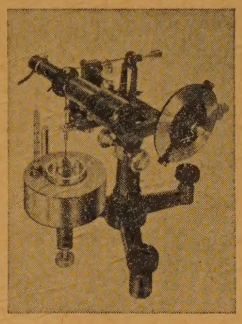
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Fortschritte der Immunitätsforschung

Herausgegeben von
Prof. Dr. H. Schmidt – Freiburg i. Br.

Band 1: H. Schmidt,
Die Konglutination – Das Komplement
XII, 124 Seiten mit 8 Abb. 1959.
Kart. DM 20,—

Band 2: H. Schmidt,
Das Properdin
Etwa VIII, 120 Seiten mit ca. 15 Abb. 1959.
Kart. ca. DM 20,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

Ultrarotspektroskopie

Zwei sich ergänzende ausgezeichnete Laborbücher:

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution

Von Dr. L. J. Bellamy-London
Übersetzt von Dr. W. Brügel-Ludwigshafen am Rhein
XVI, 300 Seiten mit 35 Abbildungen. 1955. Ganzln. DM 24,—

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von Dr. W. Brügel-Ludwigshafen a. Rhein
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 62)
2. Auflage. XII, 404 Seiten mit 166 Abb. 1957. Brosch. DM 49,—, Ganzln. DM 52,—

Ob Industrielabor oder Hochschulforschungsinstitut – wo immer heute ultrarotspektroskopisch gearbeitet wird, dürfen die Bücher von Bellamy und Brügel nicht fehlen!

Ausführlicher Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

FILED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany